



MARCELO DA ROSA ALEXANDRE

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EXTRATO ORGÂNICO DOS  
SEDIMENTOS RECENTES DA BAÍA DA BABITONGA - SC**

Trabalho apresentado ao Curso de Pós-  
Graduação em Química do Centro de Ciências  
Físicas e Matemáticas da Universidade Federal  
de Santa Catarina como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Dr. Luiz A. S. Madureira

Florianópolis – SC

2006

MARCELO DA ROSA ALEXANDRE

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EXTRATO ORGÂNICO DOS SEDIMENTOS  
RECENTES DA BAÍA DA BABITONGA - SC**

Trabalho aprovado como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química no  
Curso de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Luiz A.S. Madureira  
Orientador

---

Prof. Dr. Faruk J. N. Aguilera  
Coordenador

Banca Examinadora

---

Profa. Dra. Lucia M.C. Rebouças  
Relatora

---

Prof. Dr. Gustavo A. Micke

---

Dr. Fabrício A. Hansel

---

Profa. Dra. Iolanda C. Vieira

---

Profa. Dra. Vilma E.F. Heizen

**Veja**

Não diga que a canção está perdida  
Tenha em fé em Deus, tenha fé na vida  
Tente outra vez

**Beba**

Pois a água viva ainda está na fonte  
Você tem dois pés para cruzar a ponte  
Nada acabou, não

**Tente**

Levante sua mão sedenta e recomece a andar  
Não pense que a cabeça agüenta se você parar,  
Há uma voz que canta, uma voz que dança, uma voz que gira  
Pairando no ar

**Queira**

Basta ser sincero e desejar profundo  
Você será capaz de sacudir o mundo, vai  
Tente outra vez

**Tente**

E não diga que a vitória está perdida  
Se é de batalhas que se vive a vida  
Tente outra vez

(Raul Seixas)

**Dedico este trabalho  
ao meu Pai, José  
minha Mãe, Verônica  
e minha Esposa, Virgínia**

## **AGRADECIMENTOS**

À minha eterna esposa, amiga e companheira Virgínia.... por sempre me apoiar e principalmente, participar das decisões tomadas.

À minha Família pelo incondicional apoio e carinho nos momentos mais difíceis.

Aos amigos de Paulo Lopes, suas palavras sempre me deram força na caminhada.

Aos amigos do laboratório 214 e 216.

Ao Jadir e a Graça, pelo bom desempenho de suas funções e por tantos favores.

Ao Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira pela orientação, amizade, compreensão e paciência

Ao Prof. Dr. Yongsong Huang, da Brown University - USA, pelo espaço cedido em seu laboratório

À Profª. Dra. Valéria, da Univalli, pela ajuda na coleta das amostras.

À todos os professores que participaram da minha formação acadêmica.

À UFSC e Central de Análises, pela infra-estrutura oferecida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

....e acima de tudo, a Deus, pelo dom da vida.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABELAS.....	10
ABREVIACÕES.....	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
CAPÍTULO I – Introdução .....	15
I.1 - Geoquímica .....	15
I.2 - Geoquímica Orgânica.....	15
I.3 - Ecossistemas Costeiros.....	16
I.4 - Sedimentos.....	18
I.5 - Origem da Matéria Orgânica Sedimentar.....	18
I.6 - Acúmulo e Distribuição da Matéria Orgânica Sedimentar.....	19
I.7 - Classificação da Matéria Orgânica Sedimentar.....	20
I.8 - Biomarcadores.....	21
I.9 - Hidrocarbonetos Alifáticos.....	22
I.10 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	24
I.11 - Alcoóis.....	26
I.12 - Esteróis.....	27
I.13 - Ácidos Graxos.....	30
I.14 - Outros Lipídios.....	34
I.15 - Diagênese.....	35

I.16 - Razão Isotópica de Carbono.....	37
I.17 - Parâmetros Hidrológicos.....	39
I.18 - Nutrientes.....	41
I.19 - Sedimentologia.....	43
I.20 - Geocronologia.....	44
I.21 - Baía da Babitonga.....	46
I.22 - Objetivos.....	47
I.22.1 - Geral.....	47
I.22.2 - Específicos.....	47
I.23 - Justificativa.....	48
 CAPÍTULO II - Parte Experimental.....	 50
II.1 - Reagentes, Padrões e Solventes Utilizados.....	50
II.2 – Equipamentos e Condições de Análises.....	51
II.2.1 - Equipamentos.....	51
II.2.2 – Condições de Análises.....	52
II.3 - Limpeza da Vidraria.....	53
II.4 - Coleta das Amostras.....	54
II.5 - Metodologia de Preparo das Amostras e Análise.....	55
II.5.1- Granulometria.....	56
II.5.2 - Fósforo.....	59
II.5.3 – Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total e (NT).....	60
II.5.4 - Lipídios .....	60
II.5.5 - Parâmetros Hidrológicos.....	64

II.5.6 – Cronologia.....	65
 CAPÍTULO III – Resultados e Discussão.....	66
III.1 – Amostras Superficiais.....	66
III.1.1 – Análise Elementar e Granulometria.....	66
III.1.2 – Análise de Fósforo.....	69
III.1.3 – Parâmetros Físicos-Químicos.....	71
III.1.4 – Análise dos Lipídios.....	72
III.1.4.1 – Análise Isotópica de Lipídios.....	83
III.2 – Amostras do Perfil.....	86
III.2.1 – Geocronologia.....	86
III.2.2 – Análise Elementar .....	88
III.2.3 – Análise dos Lipídios.....	90
III.2.3.1 – Análise Isotópica de Lipídios.....	97
 CAPÍTULO IV – Conclusões.....	100
 BIBLIOGRAFIA.....	103
 ANEXO I .....	115

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura I.1</b> – Equação simplificada da fotossíntese.....	19
<b>Figura I.2</b> – Cromatograma parcial de uma típica distribuição de hidrocarbonetos alifáticos presente em sedimentos.....	24
<b>Figura I.3</b> - Alguns Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	26
<b>Figura I.4</b> - Biossíntese dos esteróis a partir do esqualeno.....	28
<b>Figura I.5</b> - Distribuição dos esteróis em relação às fontes onde são predominantemente encontrados.....	29
<b>Figura I.6</b> – Estruturas moleculares de alguns ácidos graxos comumente encontrados em plantas.....	31
<b>Figura I.7</b> - Biossíntese dos ácidos graxos saturados de plantas e animais.....	32
<b>Figura II.1</b> - Localização dos pontos onde foram coletadas as amostras de sedimentos na Baía de Babitonga.....	55
<b>Figura II.2</b> – Fluxograma de extração e fracionamento das amostras e análise dos lipídios.....	61
<b>Figura II.3</b> - Desenho esquemático da micro-coluna de sílica para fracionamento das amostras.....	62
<b>Figura III.1</b> – Porcentagens granulométricas de areia, silte e argila para as amostras superficiais.....	66
<b>Figura III.2</b> – Correlação entre o teor de Carbono Orgânico e as frações granulométricas nas amostras superficiais da Baía da Babitonga.....	67
<b>Figura III.3</b> – Cromatograma da fração dos hidrocarbonetos alifáticos do ponto BB6a ....	73



<b>Figura III.4</b> – Cromatograma da amostra BB5a mostrando alguns alcanos de cadeias longas, a UCM e os valores desta para os dois pontos onde foi observada.....	74
<b>Figura III.5</b> – Distribuição média dos álcoois alifáticos nos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga .....	77
<b>Figura III.6</b> – Cromatograma parcial mostrando a distribuição dos esteróis analisados nas amostras superficiais.....	79
<b>Figura III.7</b> - Cromatograma da fração ácida no ponto de coleta BB6b.....	82
<b>Figura III.8</b> - Abundância dos ácidos nos pontos BB4a, BB6a e BB2 e suas respectivas razões isotópicas.....	85
<b>Figura III.9</b> - Valores de COT e NT ao longo do perfil P4 e as razões COT/NT para algumas profundidades.....	89
<b>Figura III.10</b> – Variação da quantidade total, $IPC_{ALC}$ e $RTA_{ALC}$ para os hidrocarbonetos alifáticos analisados no perfil P4.....	91
<b>Figura III.11</b> – Valores de concentração total, $IPC_{AG}$ e $RTA_{AG}$ para os ácidos graxos no perfil P4.....	93
<b>Figura III.12</b> – Variação vertical das concentrações de esteróis no perfil P4.....	96
<b>Figura III.13</b> – Variação vertical da razão isotópica dos álcoois lineares $C_{24}$ e $C_{26}$ e do 24-etil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol (stigmasterol).....	98

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela II.1</b> - Escala granulométrica de Wentworth.....	58
<b>Tabela II.2</b> - Tempos, profundidades e granulações para análise pelo método da pipetagem.....	58
<b>Tabela III.1</b> - COT, NT e razão molar COT/NT dos pontos amostrados.....	68
<b>Tabela III.2</b> - Concentrações de PT, PI e PO e correlação entre COT/PT e PI/PT nas amostras superficiais da Baía da Babitonga.....	70
<b>Tabela III.3</b> – Parâmetro físicos e hidrológicos dos pontos amostrados na Baía da Babitonga.....	72
<b>Tabela III.4</b> - Valores de concentração e IPC de lipídios e razões entre estanóis nos diversos pontos de amostragem.....	80
<b>Tabela III.5</b> – Valores de atividade do $^{210}\text{Pb}$ , idade e cronologia do perfil amostrado no ponto BB4a .....	87

## ABREVIACÕES

$\delta^{13}\text{C}$  – Razão isotópica de carbono.

**BSTFA** – Bis(trimetilsilil)triflouracetamida.

**ca.** – cerca de.

**CAM** – do inglês *Crassulacean Acid Metabolism*.

**CEPSUL** – Centro de Pesquisas e Gestão de Recursos Pesqueiros do Litoral Sudeste e Sul.

**COT** – Carbono Orgânico Total.

**C<sub>x</sub>** - Onde x é o número de átomos de carbono.

**Eh** – Potencial de óxido-redução.

**F1** – Subfração eluída com Hexano.

**F2** - Subfração eluída com diclorometano.

**F3** - Subfração eluída com solução de hexano:acetato de etila (3:1).

**FA** – Fração Ácida.

**FE** – Fração Eluída.

**FID** – do inglês *Flame Ionization Detector*.

**GC-FID** – do inglês *Gas Chromatography with Flame Ionization Detector*.

**GC-MS**– do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometry*.

**GPS** – do inglês *Global Positioning System*.

**HMB** – Hexametil Benzeno.

**HPA** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

**IBAMA** – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais renováveis.

**i.e.** – isto é.

**IPC** – Índice Preferencial de Carbono.

**IPC<sub>AG</sub>** - Índice Preferencial de Carbono para ácidos graxos.

**IPC<sub>ALC</sub>** - Índice Preferencial de Carbono para alcanos.

**LC-NH<sub>2</sub>** – Coluna para extração em fase sólida (sílica gel impregnada com grupos aminopropílicos) manufaturada por SUPELCO Inc.-EUA.

**MO** – Matéria Orgânica.

**NT** – Nitrogênio Total.

**OD** – Oxigênio Dissolvido.

**p.e.** – por exemplo

**pH** – Potencial Hidrogeniônico.

**PI** – Fósforo Inorgânico.

**PO** – Fósforo Orgânico.

**PT** – Fósforo Total.

**PVC** – do inglês *Polyvinyl Chloride*.

**RTA** – Razão entre a matéria orgânica de origem terrestre e aquática.

**RTA<sub>AG</sub>** - Razão entre a matéria orgânica de origem terrestre e aquática para ácidos graxos.

**RTA<sub>ALC</sub>** – Razão entre a matéria orgânica de origem terrestre e aquática para alcanos.

**S** – Salinidade.

**T** – Temperatura.

**UCM** – do inglês *Unresolved Complex Mixture*.

**VPDB** – Vienna Pee dee Belemnite.

**VSMOW** – do inglês *Standard Mean Ocean Water*.

## RESUMO

A avaliação biogeoquímica dos sedimentos de ecossistemas costeiros tem tomado lugar de destaque no meio científico como vanguarda no estudo do meio ambiente. Nesse trabalho são apresentados os resultados das análises do extrato orgânico de oito amostras de sedimentos superficiais (interface 0 – 5 cm) e um perfil amostral coletadas na Baía de Babitonga, localizada no litoral norte do estado de Santa Catarina, município de São Francisco do Sul, importante na região pois abriga um porto e um terminal petrolífero ligado à uma monobóia da Petrobrás. Joinville é outra importante cidade catarinense que contribui, através do rio Cachoeiras, no despejo de rejeitos na baía. Foram identificados diversos grupos de compostos orgânicos que são característicos de plantas terrestres, aquáticas e microrganismos. Também foi possível observar a presença de contaminantes, como o coprostanol, comumente relacionado a descargas de efluentes domésticos. Os ácidos graxos saturados ( $C_{14}$  até  $C_{32}$ ) predominaram em todos os locais (valor médio de  $2039 \mu\text{g g}^{-1}$  COT). Em média, as concentrações dos *n*-alcanos ( $C_{14}$  –  $C_{33}$ ) e dos *n*-alcanóis ( $C_{14}$  –  $C_{32}$ ) foram da mesma ordem de grandeza (média de  $455$  e  $478 \mu\text{g g}^{-1}$  COT, respectivamente), exceto para dois pontos próximos à lagoa de Saguau, onde houve um aumento no teor de *n*-alcanos (média de  $1574 \mu\text{g g}^{-1}$  COT), possivelmente devido ao aporte de hidrocarbonetos provenientes de derivados de petróleo. Foram identificados fitoesteróis característicos de microalgas como, por exemplo, o  $4\alpha$ -23,24-trimetil-22-colestaeno- $3\beta$ -ol, (dinosterol; indicador da presença de dinoflagelados) e também os encontrados predominantemente em plantas terrestres (24-etil-5,22-colestadieno- $3\beta$ -ol, 24-etil-5-colesteno- $3\beta$ -ol e 24-etil-5-colestano- $3\beta$ -ol). A razão isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$ ) para os ácidos graxos variou entre  $-18,5$  e  $-32,5\text{‰}$ . Os resultados indicam uma composição mista da matéria orgânica, com aportes de origem terrestre e aquática. As mesmas características das amostras superficiais foram observadas no perfil amostral, localizado no canal do Linguado, ao sul da baía. A distribuição vertical dos lipídios apontaram uma alteração significativa no intervalo de 20-25 cm de profundidade, equivalente ao ano de 1938. A razão isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$ ) dos álcoois no perfil apontou, assim como todos os outros indicativos, para um aporte predominante de material alóctone em todo o perfil, principalmente no intervalo supracitado. Supõe-se que esta alteração esteja associada ao fechamento do canal do linguado, que ocorreu no ano de 1935 devido a construção de uma estrada ligando São Francisco do Sul à BR101.

## ABSTRACT

In the present work, analysis of surface sediment samples (0 – 5 cm) and a 75 cm core of Babitonga Bay, an important estuary situated in the north state of Santa Catarina, is discussed. Organic extract analyses of eight superficial locations and one core revealed the presence of several compound classes of terrestrial, aquatic and bacterial origins. Also important was the presence of coprostanol, a well-known sewage pollution indicator. All samples showed a strong predominance of fatty acids ( $A_{C14}$  to  $A_{C32}$ ), with average concentration of  $2039 \mu\text{g g}^{-1}$  of organic carbon. Aliphatic hydrocarbons ( $C_{14}$  –  $C_{33}$ ) and aliphatic alcohols ( $C_{14}$  –  $C_{32}$ ) were less abundant than fatty acids with average values of 455 and  $478 \mu\text{g g}^{-1}$  OC, respectively. However, two locations near Saguau Lake showed a threefold increase in aliphatic hydrocarbons (average  $1574 \mu\text{g g}^{-1}$  OC), possible due to petroleum derivative inputs. Phytosterols of planktonic (eg. dinosterol) and predominantly terrestrial (24-ethylcholesta-5,22-dien- $3\beta$ -ol, 24-ethyl-5-cholesten- $3\beta$ -ol, 24-ethyl-5-cholestan- $3\beta$ -ol) contributions were also detected. These data indicate a mix organic matter composition of aquatic and terrestrial sources. The  $\delta^{13}\text{C}$  of fatty acids estimated for three locations showed values from -18.5 to -32.5‰, also suggesting a mix of aquatic and terrestrial inputs. The core presented the same organic profiles, with fatty acids being the major contributor following by hydrocarbons, fatty alcohol and sterols. All biomarkers lipids in the vertical profile suggest an important alteration in the 20-25 cm interval, which match with the 1938 year, a date closed to the time of construction of the highway (1935), affecting the hydrodynamic of Babitonga Bay's water column. The  $\delta^{13}\text{C}$  for fatty alcohol together with all others indicators in the core have suggested influence of alloctone material to the sedimentary organic mater.

# **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO**

## **I.1 - GEOQUÍMICA**

A geoquímica envolve o estudo de química da terra e do papel desempenhado pelos processos químicos nos fenômenos geológicos. Dessa forma, ela tenta desvendar como se deram a formação e a evolução das principais partes da terra que são a crosta, o manto e o núcleo, assim como os oceanos e a atmosfera. A utilidade da geoquímica está no estudo da história dos elementos químicos da crosta, a parte mais acessível da terra, e seu comportamento sob condições físico-químicas que agem durante os processos geológicos, bem como sua aplicação no entendimento da formação de depósitos minerais, e nos estudos ambientais (Choudhuri, 1997).

## **I.2 - GEOQUÍMICA ORGÂNICA**

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica da crosta terrestre é fato relativamente recente, tendo experimentado grande aceleração nas últimas décadas, notadamente em consequência do desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais que vieram permitir a caracterização, em micro-quantidades, de misturas orgânicas de grande complexidade (Cardoso e Gabardo, 1981; Wakeham *et al.*, 1997; Killops e Killops, 2005).

De origem principalmente biológica, a fração orgânica da crosta terrestre pode ser incorporada em rochas sedimentares e preservada por longos períodos. Esta pode, no entanto, retornar para a superfície da terra, através de processos naturais ou pela ação humana e então participar de reações biossintéticas. Este ciclo, que envolve várias transformações geoquímicas e bioquímicas, forma a parte central de qualquer consideração da geoquímica orgânica (Killops e Killops, 1993).

### **I.3 - ECOSSISTEMAS COSTEIROS**

Uma fonte quase que ilimitada de matéria orgânica são os vários tipos de ecossistemas costeiros, incluindo-se aqui mangues, lagoas e baías.

Os manguezais ocupam extensas áreas das costas tropicais, onde ocorrem os estuários. A vegetação e a fauna existentes nestas áreas têm sido intensamente estudadas tanto pela sua importância biológica, ecológica e geomorfológica, como pela qualidade do ambiente rico de nutrientes e organismos vivos (Ribeiro, 1987).

Os manguezais dependem, principalmente, de condições edáficas, sendo um dos fatores limitantes o baixo teor de oxigênio. Seu substrato é rico em matéria orgânica incompletamente decomposta. Por apresentarem grande produtividade biológica e alto teor de matéria orgânica eles são responsáveis pelo equilíbrio físico-químico-biológico da região costeira. No Brasil o estudo dos manguezais se constitui em uma questão de grande interesse, tendo em vista ocuparem extensas áreas do nosso litoral, ocorrendo não só ao longo da costa como em áreas estuarinas, fundos de baías e em várias ilhas, nas partes voltadas para o continente (Sant'Anna e Whately, 1981).



As lagoas podem ser definidas como lagos de pequena extensão e profundidade, apresentando-se de formas variadas - principalmente tendendo a circulares - de profundidades pequenas e cheia de água doce ou salgada (Guerra e Guerra, 1997).

Os lagos que se situam na região litorânea e que possuem ligação com o mar são também denominados de lagoas, p.e., Lagoa dos Patos, Mirim, Rodrigo de Freitas, etc.. Ao longo do litoral brasileiro existem também muitas lagoas que além do aporte fluvial são também ligadas com os oceanos, p.e. Lagoa da Conceição, lagoa da Ibiraquera, lagoa do Sagaçu, etc.

Baía por sua vez é definida como uma porção de mar que se prolonga entre duas costas, alargando em seu interior. Tem normalmente águas mais abrigadas por seu formato, em geral côncavo, protegido por ambas as costas. Teoricamente, a baía é menor que um golfo, mas nem sempre isso acontece. A Baía do Hudson, por exemplo, tem uma extensão bem maior do que o Golfo da Califórnia, e no mesmo caso está a Baía da Bengala em relação ao Golfo do México. Não existem, portanto, quaisquer características que possam distinguir baías de golfos. Em geral bastante profundas, as baías podem ser um fator de controle de circulação, das propriedades da água, das formas de vida e mesmo do clima. A temperatura de suas águas se equivale à dos oceanos com os quais se encontra.

Considerando a grande importância do conhecimento desses ecossistemas, um estudo mais amplo é de grande valia para a proteção e manutenção de tais ambientes, por isso, parâmetros de investigação tais como os estudados na geoquímica orgânica são fundamentais, pois estes podem refletir além da produtividade, a história do acúmulo da matéria orgânica nestes ecossistemas.

## **I.4 - SEDIMENTOS**

A acumulação física de partículas nas diversas bacias de sedimentação é resultado, em grande parte, de um processo de erosão das regiões marginais. Evidentemente, a existência de um capeamento vegetal nestas regiões contribui com detritos orgânicos que são transportados e acumulados no sedimento em formação (Cardoso e Gabardo, 1981).

## **I.5 - ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR**

A matéria orgânica em sedimentos consiste basicamente de seres vivos ou mortos tais como fitoplânctons, zooplânctons, bactérias e fungos, juntamente com fragmentos de plantas superiores e partículas minerais associadas a compostos orgânicos, dentre outras inúmeras fontes que contribuem para a formação da matéria orgânica sedimentar (Gupta, 2000).

Todos os organismos contam com a energia solar, mas somente plantas e algumas bactérias (p.e. cianobactérias) são hábeis para fazer uso direto desta energia na conversão de dióxido de carbono em carboidratos: o processo de fotossíntese (Killops e Killops, 1993).

Este processo converte a energia luminosa em energia química transferindo um próton da água para o dióxido de carbono para produzir matéria orgânica na forma de glicose e oxigênio (Figura I.1). O oxigênio é proveniente da água e não do dióxido de carbono. A partir de glicose, organismos autotróficos podem sintetizar polissacarídeos, tais como celulose e amido, e todos os demais constituintes necessários (Rodrigues Neto, 1998).

A maior fonte de compostos orgânicos em ambientes marinhos é originada a partir da produção primária por plantas marinhas, o fitoplâncton. Esta produção primária é o resultado do crescimento destes organismos a partir de processos fotossintéticos (Mater, 2001).

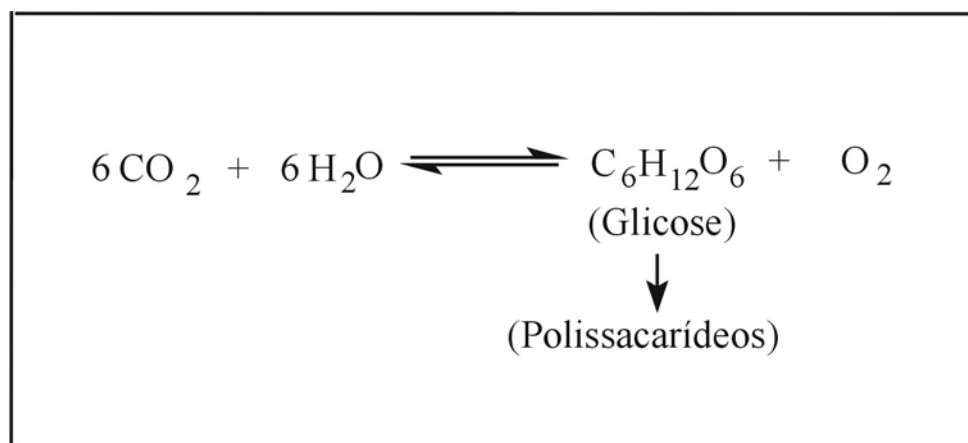


Figura I.1 - Equação simplificada da fotossíntese (Killops e Killops, 2005)

## **I.6 - ACÚMULO E DISTRIBUIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR**

No ambiente marinho como um todo a maioria dos detritos de matéria orgânica (ca. 95%) é reciclada por organismos pelágicos (i.e. organismos nadadores ou flutuadores) dentro da superfície aquática. A pequena soma que alcança o sedimento é em grande parte reciclada pela comunidade bentônica (que vivem no topo e dentro do sedimento). Qualquer detrito orgânico que sobrevive a estas condições pode ser preservado e incorporado ao sedimento (Killops e Killops, 1993).

A distribuição da matéria orgânica tem sido alvo de muitos estudos (p.e. Madureira e Piccinini, 1999; Gupta, 2000) com objetivos que variam desde o entendimento de

variações climáticas até o dos padrões de sedimentação. A natureza da matéria orgânica pode fornecer valiosas informações a respeito dos organismos, do ambiente e do tempo de deposição. Quimicamente, a maior parte da matéria orgânica em rios têm elevada estabilidade biológica. Algumas moléculas lipídicas possuem esqueletos carbônicos resistentes à degradação e podem permanecer intactas por muitos anos. Um exemplo é o 2-metil-hopano, um biomarcador para cianobactérias, detectado na fração orgânica de sedimentos. Estes compostos são abundantes em sedimentos datados em 2,7 bilhões de anos, e este grupo de bactérias foi o que primeiro usou o processo de fotossíntese envolvendo o oxigênio em nosso planeta. Além disso, as características da matéria orgânica associada com sedimentos de ambientes de deposição de rios e estuários podem ser usados como parâmetros para caracterizar o ambiente de sedimentação (Gupta, 2000; Mater, 2001).

## **I.7 - CLASSIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR**

Tomando por base os estudos de Gupta (2000), podemos dizer que existem quatro fontes de matéria orgânica sedimentar: fitoplânctons, zooplânctons, bactérias e plantas superiores. Todos estes organismos são constituídos basicamente das mesmas classes de compostos químicos, sendo que, do ponto de vista geoquímico, os mais importantes são os carboidratos, proteínas e lipídios.

Os carboidratos funcionam basicamente como armazenamento de alimento e material estrutural. As proteínas são largamente encontradas nos organismos e suas cadeias polipeptídicas são compostas por estruturas regulares repetidas, formando as fibras. Os

lipídios podem ser definidos como todas as substâncias produzidas por organismos que são insolúveis em água, mas que podem ser extraídas por solventes que dissolvem gorduras (Rodrigues Neto, 1998).

## **I.8 - BIOMARCADORES**

O termo *biomarcador* surgiu da necessidade de se encontrar uma palavra que definisse o objeto de estudo de um ramo da ciência que basicamente é conhecida como biogeoquímica ou geoquímica orgânica e que envolve uma série de outras ciências tais como a química, biologia, geografia, etc. Assim sendo, o termo biomarcador é definido como todo e qualquer composto orgânico encontrado em amostras geológicas cuja estrutura básica sugere uma verossímil ligação com seus precursores biológicos (Madureira, 2002; Lü e Zhai, 2006).

Pesquisadores tais como Laureillard e Saliot (1993), Madureira e Piccinini (1999), Volkman *et al.* (1980), trabalham com o estudo destes tipos de compostos ou biomarcadores. Estes estudos consistem basicamente na identificação e quantificação desses biomarcadores que, relacionados a outros parâmetros (físicos, hidrológicos, sociais, etc), promovem uma boa interpretação das condições presentes do ambiente bem como as do passado.

Dentre as várias espécies químicas, os lipídios são um poderoso indicador da produção de matéria orgânica, sendo aqui definido lipídios como toda substância produzida por organismos que são insolúveis em água mas que podem ser extraídas por solventes orgânicos que dissolvem gorduras. Esta definição inclui uma larga variedade de compostos,

incluindo pigmentos fotossintéticos. Entretanto, este termo pode variar, e por vezes é restrito a gorduras, ceras, esteróis e fosfolipídios, e/ou somente para ácidos graxos (Rodrigues Neto, 1998).

## **I.09 - HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS**

O estudo da distribuição de lipídios em sedimentos recentes pode ajudar a identificar os organismos contribuintes da matéria orgânica sedimentar. Assim, a presença de hidrocarbonetos alifáticos com predominância de compostos com números ímpares de átomos de carbono na cadeia e com máximo em C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> ou C<sub>31</sub> é freqüentemente usado para inferir aportes de plantas superiores no sedimento, uma vez que estes alcanos usualmente predominam em ceras de folhas de plantas superiores (Figura I.2). O aporte fitoplantônico é mais difícil de reconhecer devido a baixa abundância de hidrocarbonetos em muitas algas. No entanto, significantes somas das concentrações de C<sub>15</sub>, C<sub>19</sub> e particularmente C<sub>17</sub> são usualmente interpretadas como indicadoras de aportes de algas (Volkman *et al.*, 1980; Volkman, 1998).

Para ajudar na interpretação da distribuição desses compostos, alguns pesquisadores (Kawamura *et al.*, 1987; Madureira *et al.*, 1995 entre outros) citam o Índice Preferencial de Carbono (IPC) como uma ferramenta útil para tal avaliação. O IPC<sub>ALC</sub> (Índice Preferencial de Carbono para Alcanos) pode ser calculado da seguinte maneira:

$$IPC_{ALC} = \frac{2(\Sigma \text{ ímpares } C_{23} \text{ ao } C_{31})}{[\Sigma (\text{pares } C_{22} \text{ ao } C_{30}) + \Sigma (\text{pares } C_{24} \text{ ao } C_{32})]}. \quad (I.1)$$

Assim, por exemplo, as ceras de folhas de plantas superiores têm  $IPC_{ALC}$  entre 2 e 40. Como este, outro índice muito útil na avaliação dos resultados obtidos é o  $RTA$ , (razão entre a matéria de origem terrestre e aquática). A presença de alcanos  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  e  $C_{31}$  em extratos de sedimentos mostram que ceras de plantas superiores são uma importante fonte de geolipídios para estes sedimentos. Por outro lado a contribuição de algas é indicada pela presença dos alcanos  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  e  $C_{19}$ . Assim se  $RTA_{ALC} > 1$ , predomina a matéria orgânica de origem terrestre; se  $RTA_{ALC} < 1$ , a matéria orgânica pode ser predominantemente de origem aquática, então:

$$RTA_{ALC} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19}) \quad (I.2)$$

Em trabalho recente, Jaffé *et al.* (2001) estudaram a distribuição dos lipídios em sedimentos recentes do sul da Flórida, EUA. A presença de alcanos com cadeias que variam de  $C_{15}$  até  $C_{35}$  foram atribuídas às mais diversas fontes, tais como o aporte de ceras de plantas superiores, fontes de combustível fóssil ou diluição da matéria orgânica derivada de plantas superiores com material autóctone.

Além dos hidrocarbonetos saturados, Jaffé *et al.* (2001) detectaram a presença das séries homólogas de alcenos em diversos pontos. Assim como os alcanos, estas olefinas também podem apresentar o número de preferência de carbono ímpar/par, porém o homólogo  $C_{28}$  foi o alceno mais abundante em todas as amostras de sedimentos. A presença dos alcenos nos sedimentos reflete a importância da preservação da matéria orgânica derivada das plantas superiores ou indica um aporte recente das mesmas. Além disso, a presença destas olefinas pode também ser atribuída às transformações microbianas dos seus

alcanos correspondentes. Como consequência, essas transformações podem resultar na redução do valor do Índice Preferencial de Carbono (IPC).

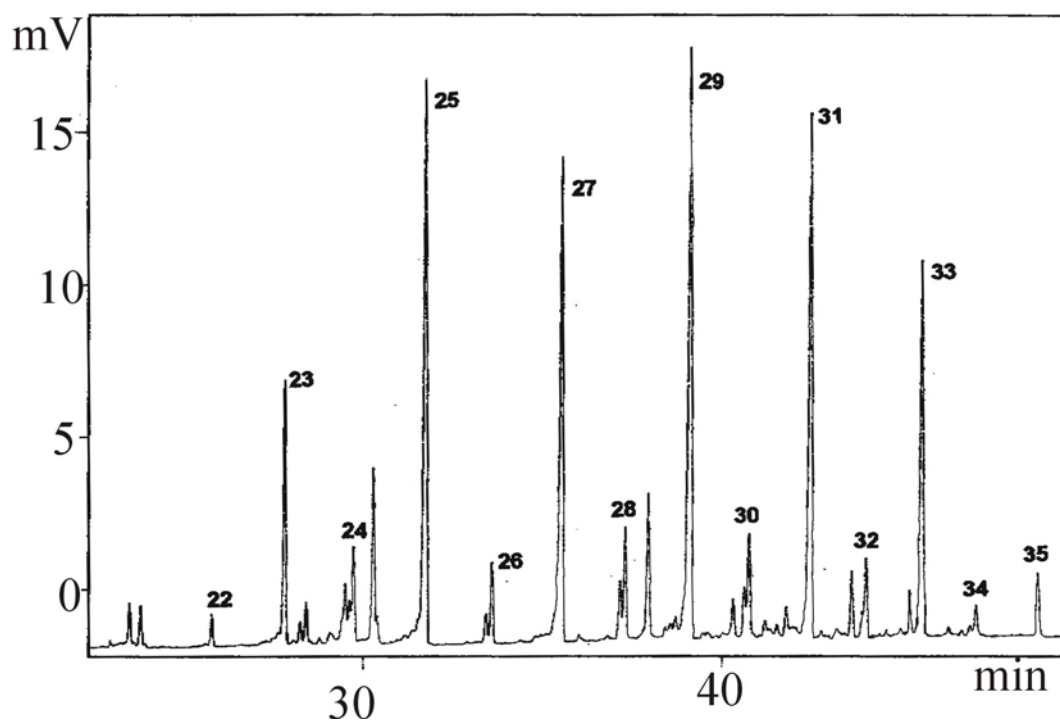


Figura I.2 – Cromatograma parcial de uma típica distribuição de hidrocarbonetos alifáticos presente em sedimentos (Killops e Killops, 1993). Os números indicam a quantidade de carbono na série homóloga.

## I.10 - HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Compostos aromáticos ocorrem extensivamente em diversos ambientes tais como petróleo, carvão e solos, além de vários tipos de sedimentos (Greiner *et al.*, 1975).

Várias são as fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Na publicação de Laflamme e Hites (1977) são citados vários trabalhos que relacionam



diversas fontes como, por exemplo, algas, plantas e bactérias (esta última não como fonte produtora mas acumuladora).

Além das fontes biogênicas, os HPA quando presentes em certos organismos ou ambientes, aquático ou terrestre, por exemplo, podem ser usados como indicadores de contaminação, uma vez que esses compostos podem ter origem antrópica, proveniente principalmente da pirólise ou da combustão incompleta de matéria orgânica de origem fóssil tais como os combustíveis e derivados de petróleo. No entanto, os HPA podem ser também oriundos de processos naturais de decomposição de plantas terrestres ou ainda da combustão natural de florestas. A incidência elevada destes compostos associada à toxicidade, ao poder carcinogênico e ao fato de serem resistentes a biodegradação, determinam, a nível mundial, a inclusão destes compostos na lista dos contaminantes orgânicos prioritários (Tolentino, 1999).

A distribuição de HPA pirolíticos (formados pela ação do aquecimento durante o processo de combustão, mas sob condições de deficiência local de oxigênio) é caracterizada pelo domínio de espécies não-alquiladas, conforme mostrado na Figura I.3. Os compostos peri-condensados são particularmente abundantes, tais como o pireno, benzopireno, benzo(gui)perileno e coroneno. Eles são resultados de uma extensiva fusão angular de anéis benzênicos. Como citado acima, a presença de HPA em sedimentos recentes é geralmente considerada reflexo da combustão de matéria orgânica oriunda de florestas e combustíveis fósseis, sendo que a sua disseminação aconteceu principalmente após a revolução industrial, e demonstra, na maioria dos casos, a influência do homem no ambiente (Killops e Killops, 1993).

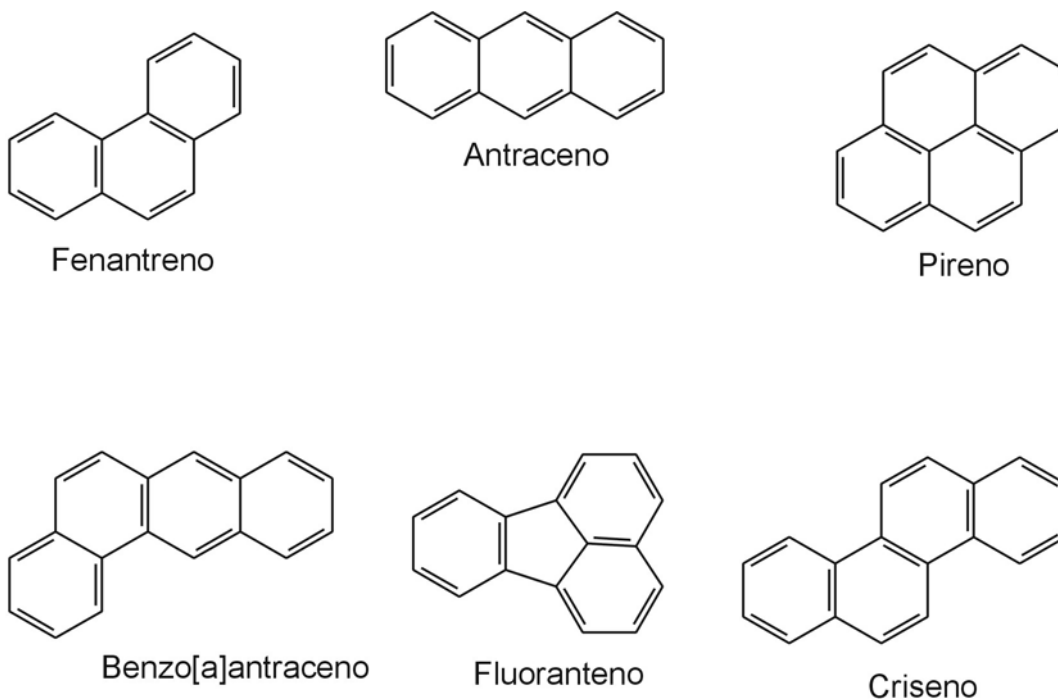


Figura I.3 - Alguns Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) que podem estar presentes na matéria orgânica sedimentar.

## I.11 - ÁLCOOIS

Em sedimentos a distribuição dos álcoois primários lineares, caracterizados pelo forte predomínio de números pares de átomos de carbono sobre os ímpares, varia de 16 até 34 átomos de carbono (Jaffé *et al.*, 2001).

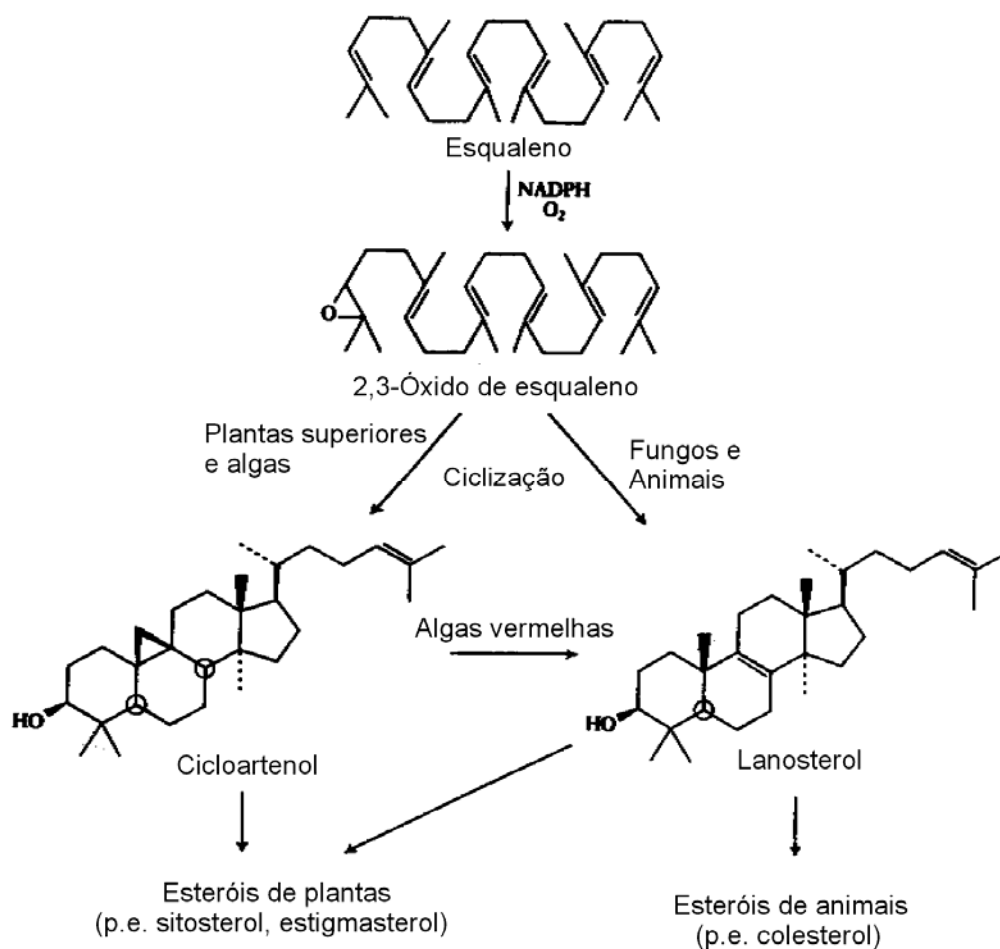
Os álcoois são considerados freqüentemente biomarcadores terrestres, pois são encontrados em significativas quantidades em ceras de plantas superiores. A série de álcoois de origem terrestre é caracterizada por cadeias consideradas de alta massa molar ( $>C_{22}$ ). Os álcoois também podem ser encontrados em baixas concentrações como componentes dos ésteres graxos da reserva alimentar de organismos aquáticos ou como

resultado da metabolização de fitolipídios na cadeia alimentar aquática. Estes álcoois autóctones são predominantemente de baixa massa molar ( $< C_{20}$ ). O  $C_{18}$ , por exemplo, é o álcool encontrado em maior quantidade nos zooplânctons (Fernandes *et al.*, 1999).

Geralmente o estudo da distribuição dos álcoois está relacionado a outros compostos, tais como os esteróis. Vários pesquisadores (Kawamura *et al.*, 1987; Cranwel *et al.*, 1987; Jaffé *et al.*, 2001) utilizam esta distribuição para que, juntamente com outros parâmetros, possam inferir sobre a origem terrestre ou aquática de determinado aporte sedimentar.

## **I.12 - ESTERÓIS**

A formação de compostos esteroidais é resultado da redução enzimática do esqualeno seguido pela ciclização que forma o cicloartenol, o precursor de muitos esteróis de plantas, ou lanosterol, o precursor de esteróis de animais, fungos e também de algumas plantas (Figura I.4 ). A oxidação enzimática e a descarboxilação converte o lanosterol em colesterol, o precursor de todos os outros esteróis animais (Killops e Killops, 1993).



FiguraI.4 - Biossíntese dos esteróis a partir do esqualeno (Killops e Killops, 1993).

Os esteróis são encontrados nos organismos tanto na forma livre como na forma ligada. Os plânctons em geral contêm esteróis com 27 e 28 átomos de carbono. Fitoplânctons usualmente contêm esteróis  $C_{28}$  (embora as diatomáceas possam conter somas aproximadamente iguais de esteróis  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$ ) enquanto os zooplânctons, entre os quais os crustáceos são a classe dominante, freqüentemente contêm esteróis  $C_{27}$ , particularmente o colesterol (5-colesteno-3 $\beta$ -ol). Em contraste, os maiores esteróis em plantas superiores são os  $C_{29}$ :  $\beta$ -sitosterol (24-etil-5-colesteno-3 $\beta$ -ol) e o estigmasterol (24-

etil-5,22-colestdieno-3 $\beta$ -ol); embora o campesterol (24-metil-5-colesteno-3 $\beta$ -ol), um esterol C<sub>28</sub>, também seja abundante. Fungos contêm esteróis C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> mas o ergosterol (ergosta- 5,7,22-trien-3 $\beta$ -ol), um composto C<sub>28</sub>, freqüentemente predomina. Invertebrados terrestres e marinhos provavelmente contribuem com esteróis C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> (Killops e Killops, 1993). A Figura I.5 é um gráfico triangular de esteróis C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> que pode auxiliar na diferenciação de ambientes terrestre, marinho (oceânico e estuarino) e lacustre .

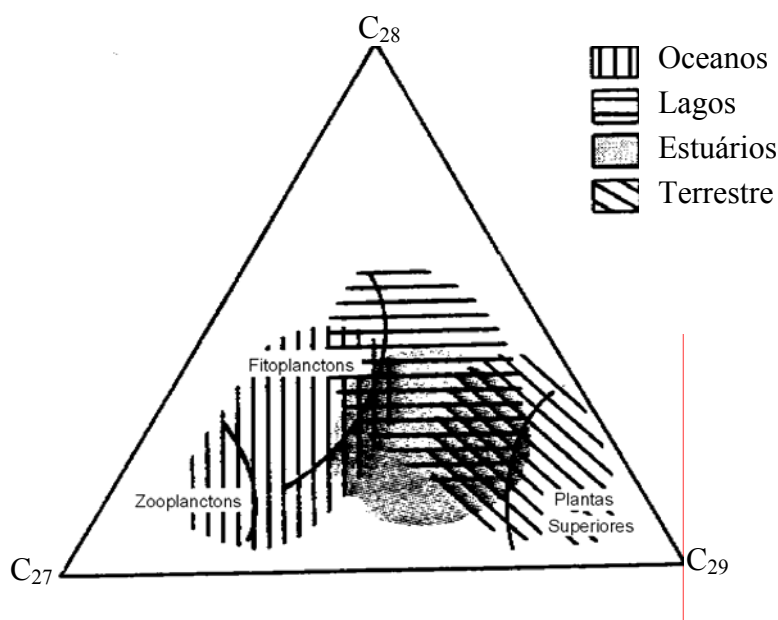


Figura I.5 - Distribuição dos esteróis em relação às fontes onde são predominantemente encontrados (Killops e Killops, 1993).

Como vimos, os esteróis são empregados na avaliação dos ambientes bem como no seu monitoramento, uma vez que essa classe de compostos, assim como todos os outros biomarcadores, permitem identificar as possíveis fontes de matéria orgânica. Diversos pesquisadores utilizam alguns esteróis como indicadores de poluição causada por esgoto

doméstico (por exemplo, Grimalt *et al.*, 1990; Carreira *et al.*, 2001). Entre esses esteróis destaca-se o coprostanol, que pode ser um esteroide de origem fecal, formado pela hidrogenação (redução) bacteriana do colesterol no intestino dos animais superiores. Grimalt *et al* (1990), preocupado com o monitoramento da poluição por efluentes urbanos, utilizou o coprostanol como um indicador de poluição fecal em ambientes costeiros. Sua preocupação se baseou no fato de que o coprostanol não somente tem origem no intestino de animais superiores, mas sua formação também ocorre *in situ*, devido à degradação diagenética em ambientes anóxicos. Por esta razão, têm-se proposto alguns índices derivados da relação entre concentrações de formas isoméricas dos esteróis: o coprostanol ( $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -ol) e o colestanol ( $5\alpha$ -colestano- $3\beta$ -ol). A razão  $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$  estanol] pode então contribuir qualitativamente na análise, pois razões acima de 0,7 são consideradas típicas de sedimentos altamente contaminados por esgotos, enquanto que a ausência deste tipo de contaminação seria caracterizada por índices abaixo de 0,3.

### **I.13 - ÁCIDOS GRAXOS**

Ácidos graxos são compostos de grande ocorrência em plantas e animais e desempenham uma variedade de papéis, tais como componentes de membrana celular (fosfolípidios), armazenadores de energia (triglicerídios) e camadas protetoras (ceras). Eles ocorrem tanto como ácidos graxos livres (não ligados) quanto como ácidos graxos ligados (formando ésteres com outros compostos). Os ácidos graxos nos organismos podem se encontrar tanto na forma ligada como em sua forma livre. Mais de 500 ácidos graxos são

conhecidos em plantas e microrganismos, mas os mais abundantes são relativamente pequenos em termos de números de átomos de carbono, sendo o ácido palmítico ( $C_{16:0}$ ) o mais comum. Em plantas, sete ácidos graxos somam cerca de 95% do total em tecidos foliares e óleos de sementes:  $C_{12:0}$ ;  $C_{14:0}$ ;  $C_{16:0}$ ;  $C_{18:0}$ ;  $C_{cis-18:1\omega9}$ ;  $C_{cis-18:2\omega6}$  e  $C_{cis-18:3\omega3}$  (Figura I.6). Os ácidos graxos de algas multicelulares são geralmente similares àqueles de plantas superiores. Os três ácidos  $C_{18}$  insaturados são também freqüentemente abundantes em algas verdes unicelulares, juntos com  $C_{16:4\omega3}$ . Todos os fungos contêm ácidos  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  e  $C_{18}$  insaturados (Killops e Killops, 1993).

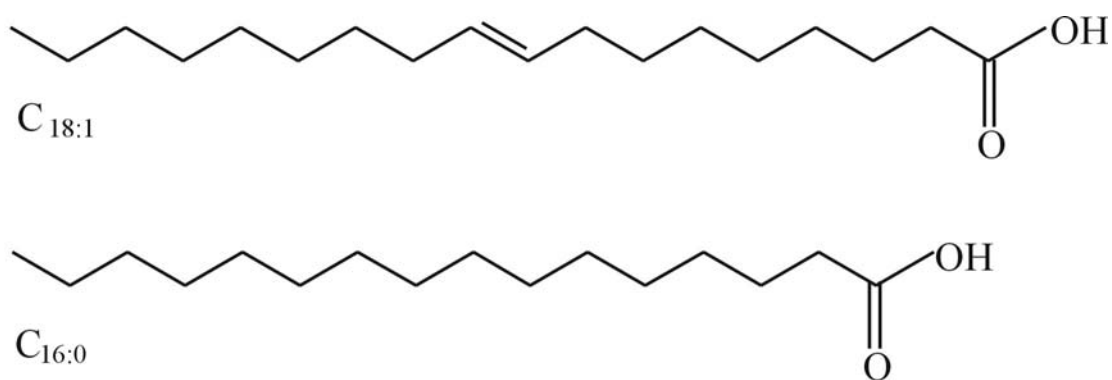


Figura I.6 – Estruturas moleculares de alguns ácidos graxos comumente encontrados em plantas.  $C_{x:y}$  ácidos graxos nos quais,  $x$  indica o número de átomos de carbono e  $y$  o número de insaturações.

Nos animais os ácidos de cadeia alquílica entre 12 e 18 átomos de carbono são predominantes. Os ácidos encontrados na natureza possuem preferencialmente um número par de átomos de carbono. Isso ocorre durante a síntese, na qual estes são formados a partir

do acetil, que possui duas unidades de carbono ( $C_2$ ), sendo este último um derivado da glicose (Figura I.7).

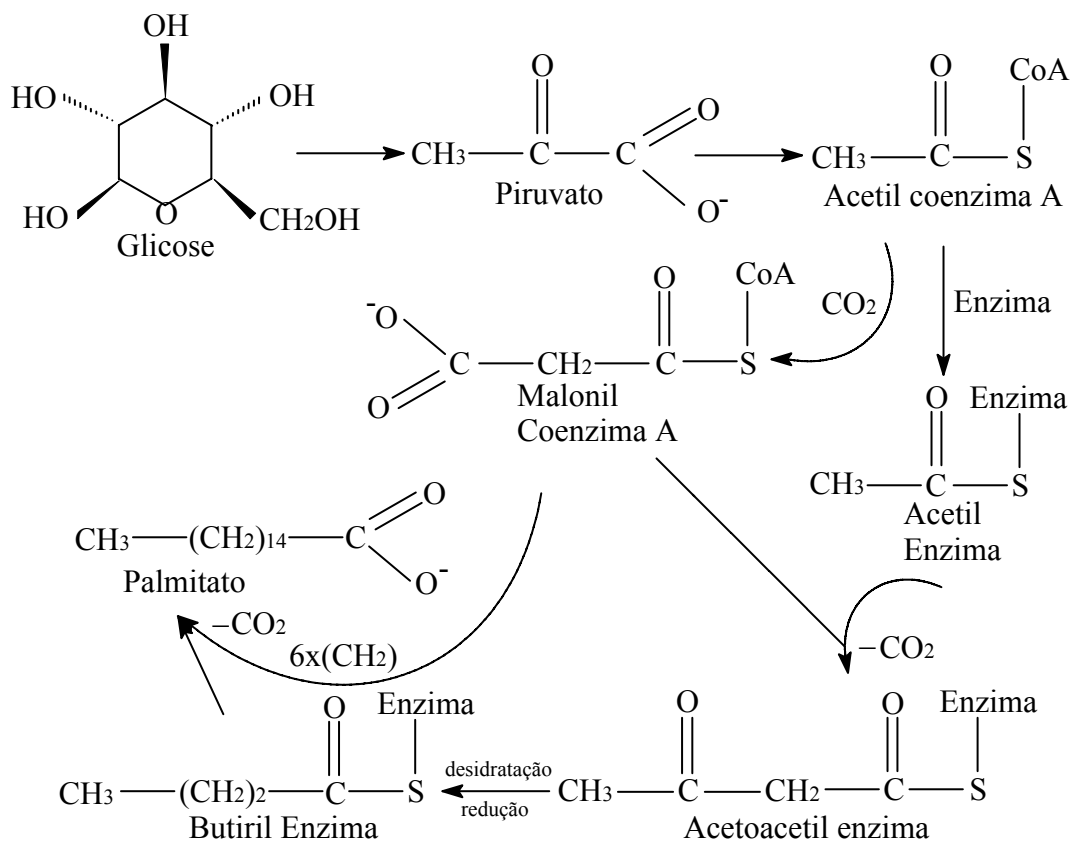


Figura I.7 - Biossíntese dos ácidos graxos saturados de plantas e animais (Hansel, 2000). O palmitato é formado por sucessivas adições de malonil coenzima A na cadeia enzimática com a perda de uma molécula de  $CO_2$  em cada adição, resultando na adição de  $-(CH_2)_2-$  a cada passo. Detalhes da formação do butiril ( $C_4$ ) a partir do acetil ( $C_2$ ) é demonstrada, enquanto que a adição subsequente de seis metilenos a partir do malonil forma o palmitato.



Os ácidos graxos são utilizados como marcadores geoquímicos. Em estudo recente, Jaffé *et al.* (2001) utilizou, dentre outros biomarcadores, os ácidos graxos para caracterizar a matéria orgânica presente nos sedimentos de dois estuários subtropicais. Naquele estudo pode-se observar, dentre outros aspectos, a distribuição bimodal dos ácidos, com máximos em C<sub>16</sub> seguido por C<sub>28</sub> e C<sub>30</sub>, em um dos pontos de amostragem, sugerindo uma mistura de aportes terrestre e microbiano. Ácidos graxos ramificados, provenientes de bactérias, tais como o iso e ante-iso C<sub>15</sub> foram também observados.

Como no estudo de Jaffé *et al.* (2001), várias são as fontes possíveis de ácidos graxos, com isso, a determinação estrutural precisa (isômeros geométricos e de posição) é de grande valia, pois auxilia em muito na interpretação biogeoquímica.

Assim como para os alcanos, existe uma ferramenta que auxilia a interpretação dos dados recolhidos, é o Índice de Preferencial de Carbono, que para os ácidos graxos (IPC<sub>AG</sub>) é assim obtido:

$$IPC_{AG} = \frac{2(\Sigma \text{ pares } C_{22} \text{ ao } C_{30})}{[\Sigma (\text{ímpares } C_{21} \text{ ao } C_{29}) + \Sigma (\text{ímpares } C_{23} \text{ ao } C_{31})]}. \quad (I.3)$$

Outro índice também utilizado é o RTA (razão entre a matéria de origem terrestre e aquática). Os ácidos graxos C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub> e C<sub>28</sub> têm origem terrestre e, apesar dos ácidos graxos C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub> e C<sub>16</sub> também serem produzidos pelas plantas, eles são predominantemente de origem aquática, assim:

$$RTA_{AG} = (C_{24} + C_{26} + C_{28}) / (C_{12} + C_{14} + C_{16}) \quad (I.4)$$

Sendo que, com  $RTA_{AG} > 1$ , há provavelmente uma deposição predominantemente de matéria orgânica terrestre, e se  $RTA_{AG} < 1$ , a matéria orgânica sedimentada é em sua maioria de origem aquática (Rodrigues Neto, 1998).

## **I.14 - OUTROS LIPÍDIOS**

Os tipos de analitos estudados em geoquímica orgânica geralmente são aqueles compostos ou biomarcadores que aparecem com mais frequência ou em maior quantidade nas amostras ou aqueles ainda dos quais é possível obter alguma correlação direta com a história do ambiente. Porém, bem sabemos que se tratando de amostra retirada do meio ambiente, é possível deparar-se com as mais variadas situações, assim, não necessariamente os estudos envolvendo a matéria orgânica sedimentar são restritos à análises dos compostos anteriormente citados, sendo considerados também compostos tais como os hidroxiácidos, que podem ser atribuídos a plantas superiores, particularmente os  $\alpha$ -hidroxiácidos. Os hidroxiácidos com um número de carbonos superior a 20 são marcadores de plantas vasculares, especificamente das camadas de cutina e suberina, já os  $\omega$ -hidroxiácidos de cadeia curta,  $\leq 20$  átomos de carbono, podem ser derivados tanto de plantas superiores como de bactérias, ou seja, não são específicos de um grupo de organismos (Killops e Killops, 1993).

Outros tipos de biomarcadores podem se fazer presentes nas amostras tais como os hopanóides, que são compostos que podem ser atribuídos a constituintes celulares de microrganismos, tais como bactérias e cianobactérias (Ourisson *et al.*, 1979). Madureira

(1994), estudou esse tipo de composto em sedimentos marinhos, juntamente com outros, como por exemplo, os dióis, que podem ser atribuídos tanto à origem terrestre como marinha (por exemplo: cianobactérias).

Outros compostos têm sido estudados e podem ser encontrados em amostras geoquímicas, como as cetonas esteroideais, estudadas por Grimalt *et al.* (1990), que podem ser usadas como indicadores de poluição por esgoto urbano em águas costeiras; os isoprenóides ramificados estudados por Jaffé *et al.* (2001), atribuídos, por exemplo, a fitoplânctons (C<sub>25</sub>) ou cianobactérias (C<sub>20</sub>).

Enfim, o número de compostos que contribuem para a formação da matéria orgânica sedimentar é bem diversa. Assim, uma quantidade muito grande de biomarcadores de relevância biogeoquímica pode ser encontrada e estudada em trabalhos sobre geoquímica orgânica.

## **I.15 - DIAGÊNESE**

Em uma tradução literal da palavra, diagênese se refere a transformação em virtude da qual sedimentos “incoerentes” se tornam sedimentos consolidados. Em geoquímica orgânica o termo diagênese é aplicado aos processos que afetam os produtos da produção primária durante os primeiros estágios de deposição sob condições de baixa temperatura e pressão. Agentes biológicos são os principais responsáveis pelas transformações diagenéticas, embora algumas transformações são possíveis e freqüentemente são catalisadas por superfícies minerais (Killops e Killops, 1993).

A degradação da matéria orgânica começa na coluna d'água e continua após a sedimentação. Diferentes classes de compostos são degradadas a diferentes razões e somente alguns compostos são preservados em uma forma "reconhecível". Proteínas e compostos que contêm nitrogênio em geral degradam-se mais rápido do que outras classes de compostos presentes nos sedimentos. Carboidratos mostram-se menos degradáveis do que as proteínas, sendo traços destes encontrados em sedimentos pré-cambrianos. Os lipídios também podem ser degradados, mas alguns podem ser mais resistentes do que os carboidratos e proteínas. Lignina é a classe lipídica mais resistente à degradação (Killops e Killops, 1993).

A diagênese em sedimentos pode ser medida comparando-se as taxas de degradação de várias classes de lipídios ou pelo uso de razões entre biomarcadores. Diferentes classes de compostos são degradados a diferentes taxas. Uma ordem para a resistência à degradação de grupos de lipídios em sedimentos anóxicos pode ser a seguinte: alcanos > alceno-2-ona > esteróis > ácidos carboxílicos > álcoois > ácidos carboxílicos monoinsaturados (Rodrigues Neto, 1998).

O processo de diagênese pode ser entendido então como uma combinação dos processos biológicos (bentos), químicos (oxigênio, pH, etc) e físicos (pressão e temperatura) capazes de modificar a quantidade e a composição da matéria orgânica nos primeiros centímetros da coluna sedimentar (Henrichs, 1992).

## I.16 – RAZÃO ISOTÓPICA DE CARBONO

A idéia da existência de diferentes isótopos de um mesmo elemento tem início no final do século XVII e início do século XVIII. No entanto, um estudo sistematizado desses isótopos aparece quase 50 anos depois, juntamente com medidas das quantidades relativas dos isótopos que cada elemento apresenta naturalmente (Clark e Fritz, 1997).

A aplicação da razão entre isótopos em geoquímica tem sua fundamentação no clássico artigo de Urey, publicado em 1947. Desde então a análise isotópica tem experimentado as mais diversas aplicações, sendo destaque seu uso em pesquisas hidrológicas, geológicas e biológicas.

A análise isotópica tem por princípio básico a medida das diferentes quantidades de isótopos em uma determinada substância. No entanto, a medida absoluta da razão isotópica é algo que requer uma rotina sofisticada de laboratório e sofisticados equipamentos de medidas (Clark e Fritz, 1997). Por essa razão, rotineiramente, os valores medidos, são relativos a um padrão aceito internacionalmente e expresso usando a notação *permil* (‰), que se refere a diferença entre a amostra analisada e o padrão adotado, como por exemplo:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{amostra}} = ((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}} - 1) \times 1000 \text{ ‰ VPDB} \quad (\text{I.5})$$

Pode-se considerar dois padrões como sendo fundamentais em observações da geoquímica orgânica: PDB (Pee Dee Belemnite), calcita encontrada no fóssil *Belemnite americana* da formação Pee Dee, na Carolina do Sul e SMOW (do inglês

*Standard Mean Ocean Water*). A primeira sendo utilizada como referência para medidas de razão isotópica de carbono e a segunda de hidrogênio (Hoefs, 1996).

Como sabemos, a matéria orgânica presente nos sedimentos pode revelar a grande complexidade de organismos presentes nos ecossistemas. Ela é introduzida nos sedimentos por organismos que vivem tanto na coluna d'água quanto nos sedimentos e também por aportes de material terrestre (Neunlist *et al.*, 2002). Devido a esta imensa complexidade e conseqüente dificuldade de análise e interpretação da fração orgânica dos sedimentos, técnicas de análise como a da razão isotópica do carbono vem sendo utilizada em combinação com outras ferramentas para melhor inferir os tipos de precursores biológicos e condições paleoambientais (Nguyen Tu *et al.*, 2004).

Wickman (1952) e Craig (1953) foram os primeiros pesquisadores que demonstraram que plantas marinhas são enriquecidas em  $^{13}\text{C}$  em relação a plantas terrestres por um fator aproximado de 10 ‰. Esta diferença existe devido à maneira pela qual as plantas fixam o  $\text{CO}_2$  durante a fotossíntese. Plantas que utilizam o caminho fotossintético de Calvin (ou  $\text{C}_3$ ) correspondem quase 85 % de todas as espécies de plantas, principalmente as terrestres. Valores típicos de razão isotópica de carbono para esses tipos de plantas variam entre -24 a -30‰. Outro caminho fotossintético conhecido é o  $\text{C}_4$ , mais eficiente que o  $\text{C}_3$ , e que representa menos de 5% das espécies, um exemplo são os fitoplânctons. Por ser mais eficiente na captura de  $\text{CO}_2$  para a fotossíntese, plantas  $\text{C}_4$  tem valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais enriquecidos, variando entre -10 a -16‰. Existe ainda um terceiro caminho fotossintético chamado CAM, que utiliza o caminho  $\text{C}_3$  durante o dia e  $\text{C}_4$  durante a noite. Plantas que utilizam esse sistema são comuns em ambientes desérticos e

tipicamente tem valores de  $\delta^{13}\text{C}$  intermediários correspondentes a plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ , entre  $-15$  a  $-25$  ‰.

Assim sendo, como consequência desta possível diferenciação de espécies e com o melhoramento desta técnica, pesquisadores têm feito uso da razão isotópica de carbono para compostos orgânicos individuais (uma vez que os processos diagenéticos não têm quase nenhum efeito sobre a razão isotópica em compostos como os lípidios, por exemplo) com o intuito de diferenciar as suas diversas origens e como ferramenta na reconstrução e entendimento de processos biogeoquímicos (Guthrie, 1996; Shi *et al.*, 2001; Pancost e Damsté, 2003).

## **I.17 – PARÂMETROS HIDROLÓGICOS**

A análise de parâmetros tais como salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e pH são também de grande valia na interpretação dos resultados encontrados, pois ajudam caracterizar o ecossistema em questão.

Originalmente, a *salinidade* refere-se ao conteúdo de sal em uma quantidade definida de água. Muitos organismos adaptados a viver na água do mar podem tolerar apenas pequenas mudanças na salinidade. A salinidade, portanto, é um fator altamente limitante da distribuição de várias espécies, pois ela muda substancialmente a densidade específica da água. Essa variação afeta grandemente os organismos planctônicos, os quais requerem suporte de seus tecidos para sua flutuação na água do mar. Por outro lado, destaca-se a questão do equilíbrio osmótico entre os fluídos corpóreos e o meio aquoso

marinho, equilíbrio esse que deve ser mantido para a preservação da vida dos organismos. Portanto, um organismo adaptado a determinadas condições pode não suportar mudanças de salinidade (Paranhos, 1996; Silva, 2002).

A *temperatura* é uma variável importante no conhecimento do corpo d'água. No campo da Oceanografia Física, sua medida é necessária para a determinação da densidade e das correntes. Suas principais aplicações ecológicas são a determinação do valor da saturação de gases dissolvidos - principalmente do oxigênio - o cálculo das formas de alcalinidade, a especiação de elementos e, ainda, as operações gerais em laboratório. A temperatura tem um importante papel nos ciclos biogeoquímicos com repercussão em toda a cadeia alimentar (Paranhos, 1996).

O *pH* raramente é importante por si, e sim um indicativo do estado de vários equilíbrios de transferências de prótons que ocorrem em solução. O pH de um sistema natural proporciona uma variável principal na descrição do *status*, por exemplo, do equilíbrio ácido-base, dos processos biológicos e cinéticos e da especiação de elementos-traço. O pH da água é usado como ferramenta em algumas determinações químicas de interesse ambiental como as da alcalinidade e do CO<sub>2</sub> e pode ser um indicativo de mudanças no estado fisiológico de um determinado ambiente (poluição e eutrofização). Nos oceanos, essas condições podem ter consideráveis efeitos no crescimento e na atividade dos organismos e, ainda, em reações químicas. Apesar da maioria dos ambientes naturais terem pH entre 4 e 9, condições extremas desses valores podem ser excedidos. O pH da água do mar usualmente está entre 7,5 e 8,4, havendo um valor médio de 7,8 para todos os oceanos. Os organismos marinhos podem tolerar ou existir em ambientes com pH entre 5 e 10 (Paranhos, 1996).



A maioria das formas de vida conhecida requer *oxigênio* , elemento essencial para a sobrevivência de organismos aeróbios e que permite um metabolismo mais eficaz nos organismos facultativos. Alguns tipos de bactérias conseguem viver em condições anaeróbias, mas muitos organismos não sobrevivem se houver uma concentração de oxigênio dissolvido abaixo de um certo valor mínimo. Esse valor varia muito, dependendo do tipo de organismo, da atividade e do estágio de vida. A presença de O<sub>2</sub> (ou oxigênio dissolvido – OD) no meio aquático deve-se à solubilidade desse gás na água, intensificada pela influência de trocas na interface água/atmosfera (ventos, chuvas, ondas, etc) e pela fotossíntese, fornecendo o suprimento de oxigênio disponível nos ambientes aquáticos. Mas o conteúdo de OD é considerado como parâmetro não-conservativo de um corpo d'água. O OD é a variável mais comumente determinada, junto com a temperatura e a salinidade. Além disso, ele é um valioso traçador para massas d'água e um sensível indicador dos fenômenos biológicos e químicos no mar. O OD é uma das variáveis mais importantes na caracterização ambiental, e seus níveis podem ser usados como indicadores da qualidade da água, onde baixas concentrações do mesmo revelam poluição ou degradação (Paranhos, 1996; Silva, 2002).

## **I.18 - NUTRIENTES**

Tradicionalmente, em oceanografia química, o termo *nutriente* tem sido empregado para designar o fósforo, o nitrogênio e o silício, mas um número muito maior de elementos também é nutriente. Todos estes constituintes tendem a ser removido das águas superficiais pela incorporação em células, tecidos e estruturas extracelulares dos organismos vivos.

Apenas uma quantidade relativamente pequena de partículas biogênicas fica livre e é depositada desta maneira nos sedimentos (Mater, 2001).

Os três elementos supracitados, nitrogênio, fósforo e silício, são denominados biolimitantes, ou seja, limitam a produção primária. A ocorrência destes nutrientes no ambiente depende de fatores tais como pH e Eh (potencial redox), que afetam a forma química dos elementos e conseqüentemente a sua solubilidade (Killops e Killops, 1993).

Para estudar a produção primária de um sistema é necessário saber as quantidades de fósforo (P), nitrogênio (N) e carbono (C), uma vez que estes compostos dão indícios das fontes de matéria orgânica do ambiente em estudo. Para auxiliar na interpretação dos dados de C, N e P, alguns pesquisadores propuseram as seguintes razões: Fitoplânctons marinhos tem uma razão molar média de C:P orgânico de 106:1 e uma razão molar média de C:N de 6,6:1. Plantas terrestres são relativamente empobrecidas de P e N, com razões C:P características em torno de 800, e C:N em torno de 1000 (Silva e Toledo, 1997).

Como vimos, o fósforo é o principal nutriente que limita a produção primária, por esta razão tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos, como reflexo dos problemas surgidos nas últimas décadas, em função das cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos nos grandes centros urbanos que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de *Eutrofização*. Este processo é definido como a fertilização de águas naturais, quando teores de fósforo, superiores a 0,01 ppm, e de nitrogênio, superiores a 0,1 ppm, na água, passam a estimular o crescimento excessivo de algas em lagos e reservatórios, resultando na queda do teor de oxigênio dissolvido, no aumento da taxa de decomposição e, conseqüentemente, da qualidade da água (Silva e Toledo, 1997).

O fósforo existe nos oceanos na forma de íons do ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cerca de 10% do fosfato inorgânico na água do mar está presente na forma de  $\text{PO}_4^{3-}$  e praticamente todo o fosfato restante está na forma de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Uma grande variedade de compostos orgânicos contendo fósforo está presente no ambiente marinho. Estes compostos são produtos da decomposição e excreção de organismos; compostos como fosfolipídios, fosfonucleotídios e seus derivados também podem ser encontrados (Mater, 2001).

A importância dos sedimentos como fonte ou depósito de fósforo da água tem sido discutida com ênfase sobre a qualidade e a quantidade de fósforo nos sedimentos e os processos que afetam sua troca entre a água e o fundo. As condições ambientais predominantes nos corpos d'água regulam a retenção ou a liberação de fósforo dos sedimentos de fundo. Portanto, é necessária a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado para avaliação do potencial dos sedimentos em liberar fósforo para a fase aquosa (Silva e Toledo, 1997).

## **I.19 - SEDIMENTOLOGIA**

Em sentido restrito, a sedimentologia refere-se aos processos responsáveis pela formação das rochas sedimentares, incluindo a origem, transporte e deposição dos materiais formadores das rochas, sua diagênese e litificação. Em sentido mais amplo, comumente usado, a sedimentologia abrange a petrografia sedimentar e a petrologia sedimentar, que juntos cobrem o estudo, descrição, classificação e interpretação das rochas sedimentares (Suguio, 1973).

Do ponto de vista sedimentológico, os sedimentos depositados no fundo de uma área marítima: estuarina ou lagunar, constitui-se na resultante final de todas as formas, fatores e agentes ocorrentes. Se os sedimentos estão presentes e a sua distribuição faz-se segundo determinados padrões e características, é consequência direta de todo o complexo de situações e condições atuantes. No estudo da interpretação e caracterização dos sedimentos, a sedimentologia utiliza-se de princípios e métodos que se baseiam nas análises de granulometria (tamanho, classe textural), morfoscopia (esfericidade, arredondamento e textura superficial) e mineralogia (composição). Utiliza-se também de avaliações pela aplicação e análise de parâmetros estatísticos (mediana, tamanho médio, assimetria, etc) que fornecem informações sobre a área fonte, o agente transportador e sua capacidade em classificar e depositar os grãos e sobre a classe textural dominante, auxiliando na interpretação do ambiente e na identificação de diferentes populações granulométricas (Porto Filho, 1993).

Em geoquímica orgânica, a análise sedimentológica tem-se restringido à granulometria, que, em termos mais gerais significa medida do tamanho de grãos e que tem boa correlação com a matéria orgânica presente no sedimento, uma vez que as frações granulométricas possuem propriedades diferenciadas de adsorção.

## **I.20 - GEOCRONOLOGIA**

O termo geocronologia está ligado a idade das rochas, porém, em geoquímica, este termo é usado para definir o estudo da idade dos sedimentos, ou seja, a geocronologia é

usada como uma ferramenta bastante útil no estudo da história da sedimentação e, conseqüentemente, nos processos envolvidos para tal.

Alguns autores como Koide *et al.* (1973) e Madureira (1994) já fizeram uso desta ferramenta em seus estudos, baseados na presença do  $^{210}\text{Pb}$ . Este radionuclídeo tem sido utilizado para monitorar o efeito dos microrganismos na interface sedimento-água. Este processo de mistura do sedimento superficial pode ser definido como bioturbação ou bioperturbação, que nada mais é que a mistura sedimentar (dos primeiros centímetros do sedimento) ocasionada pela comunidade de microrganismos presentes (Madureira, 1994).

Em poucas palavras pode-se dizer que o  $^{210}\text{Pb}$  é utilizado para avaliar a extensão da bioturbação na zona de mistura do sedimento e sua formação ao longo dos anos. Sua atividade é medida através de coeficientes, denominados de coeficiente de difusão ou biodifusão, calculados com base no seu tempo de meia-vida.

A importância do  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22,3$  anos) como um traçador de misturas está baseada no fato de que sua atividade cai exponencialmente nos primeiros centímetros do sedimento e seu transporte para as camadas mais profundas do sedimento parece estar associado ao aporte de partículas biogênicas no sedimento (Madureira, 1994).

Enfim, o estudo estratigráfico ou geocronológico permite que seja acompanhada toda e qualquer modificação que venha ocorrer com os compostos presentes nos sedimentos ao longo dos anos (ou seja, com a profundidade), ajudando no entendimento das diferenças na preservação dos biomarcadores sedimentares.

## **I.21 - BAÍA DA BABITONGA**

A Baía da Babitonga se destaca pela grande diversidade ambiental e cultural, pela importância dos recursos pesqueiros e pela importante função de retenção de nutrientes. É a terceira maior formação de águas marinhas interiores em Santa Catarina e também o local de maior concentração de manguezais no estado (80% da área total dos manguezais de Santa Catarina) (Internet: <http://www.bdt.fat.org.br/workshop/costa/sul/parte3>). Situada ao norte do litoral catarinense, apresenta uma superfície de 130 km<sup>2</sup> com cerca de 43 km<sup>2</sup> de manguezais. A oeste, a Baía de Babitonga limita-se na porção setentrional pela unidade geomorfológica da Serra do Mar e, a leste, a ilha de São Francisco subdivide o complexo em dois setores: a baía da Babitonga propriamente dita e o canal do Linguado (Ibama, 1998; Souza, 1991).

Há hoje cerca de 30 localidades de pesca na região, com a atividade de maricultura se expandindo rapidamente. Nesse contexto ambiental e sócio-econômico, insere-se uma intensa ação antrópica, representada pelo município de Joinville, principal pólo industrial e urbano do estado, junto com outros municípios que também apresentam atividades com impacto ambiental, como São Francisco do Sul, onde existe um terminal petrolífero que está ligado à monobóia da Petrobrás, responsável pelo abastecimento, através de um oleoduto, da refinaria Getúlio Vargas em Araucária, no Paraná (Souza, 1991).

## **I.22 - OBJETIVOS**

### **I.22.1 – GERAL**

Caracterizar o extrato orgânico dos sedimentos da Baía da Babitonga, avaliando potenciais indicadores de poluição e origem da matéria orgânica majoritária. Correlacionar os dados coletados com a história recente deste complexo estuarino e assim tentar entender processos de formação e acúmulo do material sedimentar estudado.

### **I.22.2 – ESPECÍFICOS**

- a) Caracterizar quimicamente e quantificar as diferentes classes de compostos orgânicos e fósforo presentes na interface sedimento-água e relacioná-las com possíveis fontes.
- b) Realizar análise isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  em algumas classes de compostos isolados dos sedimentos superficiais e dos perfis sedimentares.
- c) Obter índices e razões entre os compostos estudados que contribuam na avaliação do aporte de material orgânico de origem terrestre, aquática e possíveis contaminantes oriundos da ação antrópica.
- d) Estudar a sedimentologia e a composição mineral da região para avaliar o comportamento da matéria orgânica quando esta é incorporada ao sedimento.

- e) Obter dados pretéritos, através de estudos geocronológicos, do aporte de material orgânico na baía e relacioná-los com o início da atividade antrópica no entorno desta.

## **I.23 - JUSTIFICATIVA**

Ambientes como estuários e lagunas costeiras, tais como a Baía da Babitonga, por exemplo, são importantes fontes de suprimentos de nutrientes para os ecossistemas costeiros, desse modo, torna-se imperativo o conhecimento deste ambiente, bem como a sua preservação. Como os ecossistemas são bastante complexos, intervindo parâmetros físicos, biogeoquímicos e climáticos, os estudos sobre os ambientes aquáticos devem considerar estes fatores, fazendo com que este assunto seja de interesse interdisciplinar (Rodrigues Neto, 1998).

Um estudo recente do Ministério do Meio Ambiente junto com o IBAMA e CEPISUL abordou diversos aspectos sobre a região: abrangência da cobertura vegetal nativa, identificação dos organismos aquáticos, identificação da avifauna, análise físico-química da coluna d'água e levantamento socioeconômico das comunidades pesqueiras. No entanto, não foi desenvolvido nenhum trabalho com os sedimentos. Tal fato é preocupante, uma vez que o estudo da matéria orgânica, juntamente com outros parâmetros supracitados, tem sido bastante usado por diversos grupos de pesquisa para estimar o grau de preservação e caracterizar este tipo de ambiente (Laureillard e Saliot, 1993; Jaffé *et al.*, 2001).

Assim sendo, com o presente trabalho, pretende-se iniciar um estudo envolvendo parâmetros biogeoquímicos e ecotoxicológicos sobre a dinâmica na interface sedimento -



água bem como caracterizar os sedimentos através das análises dos compostos orgânicos (denominados de biomarcadores ). Os diferentes aportes dos compostos orgânicos (material terrestre, aquático ou de origem antrópica) serão também avaliados através de índices que envolvam a abundância e estabilidade dos diferentes biomarcadores encontrados.

Enfim, pretende-se contemplar neste estudo as mais variadas técnicas analíticas para que, juntamente com os trabalhos já realizados, a caracterização do ambiente em questão seja a mais completa possível.

## CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 - REAGENTES, PADRÕES E SOLVENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes, padrões e solventes utilizados no presente trabalho, tanto para análise dos lipídios como para a análise de fósforo, foram adquiridos com alto grau de pureza para assegurar a não contaminação das amostras, a qualidade e confiabilidade dos resultados. Para quantificação dos lipídios, foi utilizado uma solução de hexametilbenzeno de concentração  $10 \text{ ug mL}^{-1}$ . A análise granulométrica necessita apenas de água destilada, obtida no próprio laboratório.

As soluções para a análise de fósforo foram previamente preparadas de acordo com o que segue:

- a) **Solução de ácido sulfúrico:** Transferiu-se 250 mL de água destilada para uma proveta em banho de gelo. Adicionou-se vagarosamente e sob constante agitação 250 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após resfriar, diluiu-se esta solução a 1L.
- b) **Solução de ácido ascórbico:** Foram pesados 10 g de ácido ascórbico e dissolvido em 50 mL de água deionizada.
- c) **Solução *mix* (molibdato de amônia e tartarato de potássio):** Pesou-se 12,5 g de molibdato de amônia o qual foi dissolvido em 125 mL de água destilada, seguido da adição de 350 mL da solução de ácido sulfúrico e posterior homogeneização. Pesou-se 0,5 g de tartarato de antimônio e potássio, dissolvendo-o em seguida em 20 mL de água deionizada. Esta foi misturada à primeira solução.

- d) Solução estoque de fosfato ( $\text{P-PO}_4^{3-}$   $\sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ):** Foram pesados 0,1351 g de fosfato de potássio monobásico (seco em estufa a  $110^\circ\text{C}$  por 2 horas e resfriado em dessecador), dissolvido em água destilada contendo 0,2 mL de solução de ácido sulfúrico e diluída em seguida em 100 mL de água destilada.
- e) Solução padrão para a curva analítica:** A partir da solução estoque de fosfato, foram feitas as diluições necessárias para preparar soluções com concentrações de fósforo variando entre  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ .
- f) Solução oxidante de persulfato de potássio:** 5 mL da solução de ácido sulfúrico foi diluído em água destilada suficiente para preparar 100 mL solução, seguido da adição de 5 g de persulfato de potássio (Mater, 2001).

## II.2 - EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES

### II.2.1 – EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados para a análise estão abaixo relacionados:

- Cromatógrafo gasoso HP 6890 com amostrador automático, coluna cromatográfica HP-1MS 60m x 0,32mm x 0,25 $\mu\text{m}$  e detector por ionização em chama (FID).
- Cromatógrafo gasoso Agilent com amostrador automático, coluna cromatográfica HP-1MS 60m x 0,32mm x 0,25 $\mu\text{m}$  e acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5973N.

- Espectrômetro de Massas Finnigan Delta<sup>plus</sup>XL acoplado com cromatógrafo gasoso HP6890, coluna cromatográfica HP-1MS 60m x 0,32mm x 0,25µm e equipado com injetor automático e que permite medidas individuais de  $\delta^{13}\text{C}$  nos compostos.
- Extrator automático de amostras de sedimentos e solo - DIONEX ASE 200
- Analisador elementar de C e N NC2100
- Espectrofotômetro UV/VIS, Milton Roy - Spectronic 21D
- Evaporador Turbo Vap LV
- Balanças analíticas
- Centrífugas
- Ultra-som 25 e 45 KHz

## II.2.2 – CONDIÇÕES DE ANÁLISES

As análises dos lipídios foram feitas em triplicatas em um cromatógrafo a gás HP6890 GC, com amostrador automático e detector por ionização em chama (GC-FID). O desvio padrão em todas as análises foi menor que 5%. O método de padronização interna foi escolhido para quantificação dos mesmos nas amostras. Uma quantidade conhecida de padrão (50 µL de solução de HMB - de concentração 10 µg mL<sup>-1</sup>) foi adicionada em todas as frações como padrão interno antes de sua análise no cromatógrafo. Os compostos foram quantificados por comparação entre as áreas dos picos obtidos para os compostos presentes em cada fração e a área do padrão interno. Uma coluna capilar HP-1MS de 60 m x 0,32 mm (diâmetro interno) e 0,25 µm de fase estacionária foi utilizada em

todas as análises com a seguinte programação de temperatura do forno: 60 - 200 °C a 15 °C min<sup>-1</sup>, 200 – 315 °C a 6 °C min<sup>-1</sup>, com 15 min de isoterma a 315 °C. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 300 e 320 °C, respectivamente. Injeções automáticas de 1 µL de cada amostra foram realizadas com o divisor de fluxo fechado por 0,7 min. He foi utilizado como gás de arraste. Para identificação dos lipídios presentes nas amostras, foram realizadas análises em um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) nas mesmas condições cromatográficas do GC-FID, utilizando hélio também como gás de arraste e varredura total de íons. O equipamento utilizado foi um HP6890 da Agilent, acoplado a um espectrômetro de massas modelo 5973N também da Agilent, com amostrador automático e coluna cromatográfica HP-1MS (60 m x 0,32 mm e 0,25 µm) com fonte de ionização por impacto de elétrons (70 eV).

As análises da razão isotópica de carbono dos ácidos graxos foram feitas em um cromatógrafo a gás (HP6890) acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (Finnigan MAT Delta<sup>plus</sup>XL) com interface de combustão. Hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo constante de 1,1 mL min<sup>-1</sup>. O programa de temperatura e a coluna foram os mesmos utilizados na identificação e quantificação dos compostos por GC-FID. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  são relativos ao padrão VPDB (Vienna - Pee Dee Belemnite).

### **II.3 - LIMPEZA DA VIDRARIA**

A limpeza da vidraria utilizada no processo laboratorial foi efetuada de três maneiras distintas: a limpeza da vidraria que se destinou ao preparo das amostras para

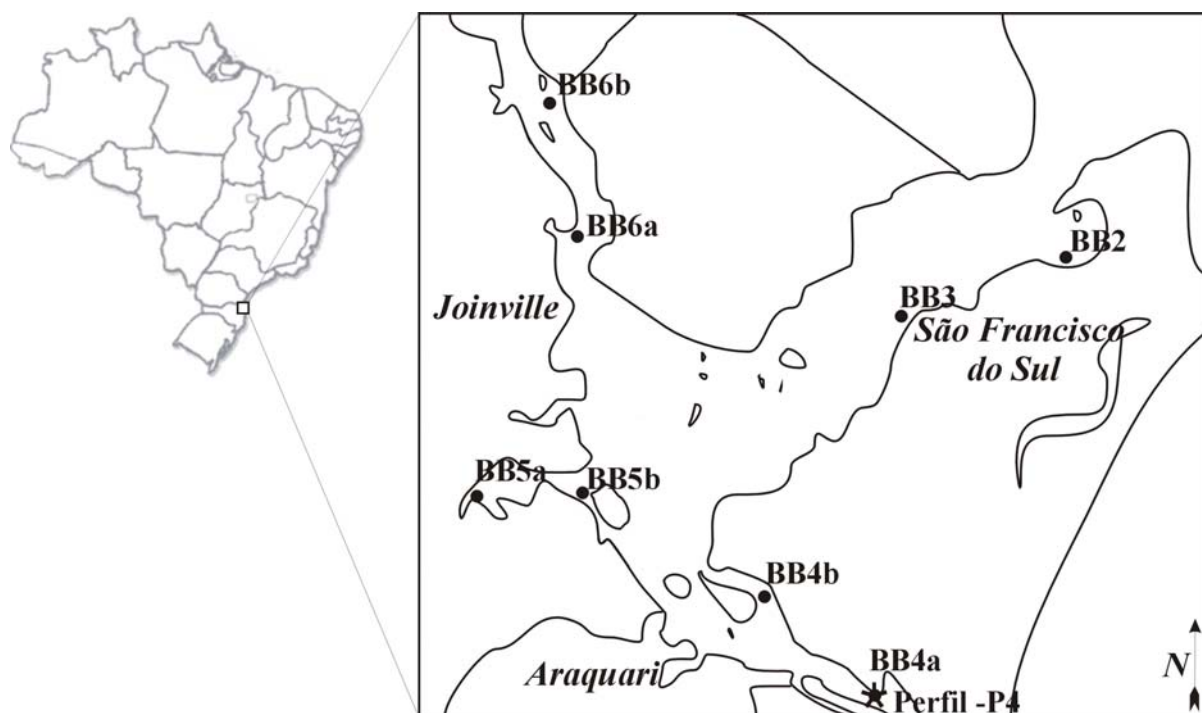
análise dos biomarcadores, a vidraria que se destinou à análise de fósforo e a vidraria usada na análise granulométrica.

A princípio toda vidraria foi limpa com detergente comum e enxaguada com água destilada. As que se destinavam à análise granulométrica foram levadas para secar sobre a bancada à temperatura ambiente. As que se destinavam à análise de fósforo foram imersas em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  por 24 horas, enxaguadas com água corrente, posterior enxágue com água destilada e secagem em estufa a  $120^\circ\text{C}$ . Finalmente, a vidraria que se destinou à análise de biomarcadores foi imersa em solução hidroalcóolica de KOH a 10% por alguns segundos e lavada com água corrente e enxaguada com água destila e posterior calcinação a  $450^\circ\text{C}$  por 4 horas. Pipetas e frascos de 2 e 4 mL foram somente calcinados a  $450^\circ\text{C}$  e descartados após o uso.

## **II.4 - COLETA DAS AMOSTRAS**

Para a coleta das amostras foi utilizado um barco de pequeno porte (com capacidade para 4 pessoas) equipado com navegador GPS para localização dos pontos a serem amostrados (FiguraII.1). As amostras sedimentares da interface sedimento-água foram coletadas em triplicata utilizando-se um amostrador do tipo draga e armazenados em frascos de vidros previamente limpos. Imediatamente após a coleta foram adicionados alguns mililitros de clorofórmio no intuito de prevenir qualquer ação de microrganismos que possa degradar o material amostrado. Os frascos foram então colocados em caixas de isopor até o armazenamento em congelador ( $\sim -18^\circ\text{C}$ ) no laboratório. Perfis sedimentares de até 0,75 m de profundidade foram coletados com auxílio de tubos de PVC de 75 mm de

diâmetro. Estes foram coletados em duplicatas, mantidos na posição vertical (no sentido da amostragem, para evitar mistura) até o congelamento.



FiguraII.1 - Localização dos oito pontos onde foram coletadas as amostras de sedimentos superficiais (●) e do Perfil – P4 (★) na Baía de Babitonga, norte do estado de Santa Catarina. Escala 1:100000.

## II.5 - METODOLOGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE

De maneira geral, para todas as amostras foi feito o mesmo tipo de tratamento no que diz respeito ao acondicionamento e secagem, uma vez que foram mantidas congeladas até o momento da secagem, no liofilizador (amostras superficiais) ou em estufa a 45°C (perfil). Após a secagem, alíquotas das amostras foram acondicionadas em recipientes de

alumínio previamente calcinados a 450°C (amostras de superfície) e em sacos plásticos (perfil). A partir desta etapa as amostras foram então tratadas de acordo com o necessário para a análise a ser realizada.

## **II.5.1 - GRANULOMETRIA**

Somente em casos raros, ou em estudos especiais, as amostras coletadas durante perfurações de poços, em afloramentos ou sob corpos de água, podem ser analisadas sem tratamentos prévios. Nos casos de sedimentos soltos, como areia de praia ou rios, apenas a secagem e o quarteamento são normalmente necessários, mas nos casos de sedimentos consolidados são usados processos mais trabalhosos e demorados de tratamentos prévios (Suguio, 1973).

Para a granulometria, cerca de 10g de amostra foram secas e receberam um tratamento que consiste basicamente na retirada dos sais presentes na amostra. Estes sais devem ser removidos quando se pretende realizar análises químicas ou análises granulométricas. Durante as análises granulométricas, comumente ocorre a floculação da argila (Suguio, 1973).

A retirada desses sais solúveis pode ser feita pela lavagem repetida da amostra com água destilada em papel filtro ou através da decantação. A lavagem é feita até que o filtrado/decantado fique completamente isento de sais de cloro, que é testado mediante precipitação com  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Após a retirada dos sais, a amostra foi levada novamente para secagem, desta vez em estufa a 60°C. Como, nesse caso, a quantidade retirada para a análise é considerada uma



porção representativa da amostra, não foi necessário fazer o quarteamento da mesma, assim, após secagem na estufa, ela já estava pronta para a análise.

Obtido o peso da amostra em uma balança analítica, procede-se à separação do material em diferentes intervalos de tamanho de grãos, utilizando a escala granulométrica de Wentworth (Tabela II.1), da seguinte forma:

- a) Método do peneiramento: Nas análises granulométricas sedimentológicas o limite 1/16 mm (0,062 mm) é normalmente escolhido como diâmetro conveniente para distinguir entre técnicas para sedimentos grosseiros e finos.

O método do peneiramento é utilizado para separar a amostra neste limite de tamanho de grãos. No caso específico deste trabalho, a separação do tamanho de grão foi feita apenas entre areia, argila e silte, não havendo distinção entre subclasses de cada fração, assim, o método do peneiramento foi utilizado apenas para separar a fração areia do material.

- b) Método da pipetagem: Este método é baseado nas mudanças de concentração de partículas em uma suspensão originalmente uniforme, contida em uma proveta de 1000 mL, pela tomada de várias alíquotas de 20 mL com uma pipeta (em intervalos de tempos definidos, Tabela II.2), em profundidades que correspondem à do material que acabara de sedimentar naquele momento. As quantidades de materiais em cada uma das classes granulométricas são obtidas a partir das mudanças na concentração do material em suspensão. A determinação é feita pela pesagem do resíduo seco da pipetagem (Suguio, 1973).

Tabela II.1 - Escala granulométrica de Wentworth (Suguio, 1973).

<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Escala Wentworth (americana)</b>	
1024	Matacão	
256	Bloco	
64	Seixo	
4	Grânulo	
2		
1	Muito grossa	Areia
½	Grossa	
¼	Média	
1/8	Fina	
1/16	Muito fina	
1/32	Grosso	Silte
1/64	Médio	
1/128	Fino	
1/256	Muito fino	
1/512	Argila	Argila
1/1024		
1/2048	Ultra argila	

TabelaII.2 - Tempos, profundidades e granulações para análise pelo método da pipetagem

<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Horas</b>	<b>Minutos</b>	<b>Segundos</b>
0,062	20	0	0	58
0,031	10	0	3	52
0,016	10	0	7	44
0,008	10	0	31	0
0,004	10	2	3	0
0,002	10	8	10	0
0,001	5	16	21	0
0,0005	5	65	25	0

## II.5.2 - FÓSFORO

Para a análise de fósforo, foram utilizados cerca de 0,1g de sedimento seco. O procedimento para extração e posterior análise foi diferenciado no que diz respeito ao fósforo total e inorgânico.

Para o fósforo total, a amostra foi calcinada a 500°C por 1 hora e em seguida transferida para um tubo de ensaio, onde foi tratada com 10 mL de solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> para extração do analito. O tubo foi agitado mecanicamente durante 1 hora, em intervalos de 20 minutos, centrifugado posteriormente (10 minutos, 6000 rpm) e o sobrenadante transferido para um digestor de Teflon®. O processo foi repetido mais uma vez, resultando num volume final extraído de 20 mL. Após a adição de 1,6 mL de solução ácida de persulfato de potássio ao tubo digestor, foi feita então a digestão por 4 horas a temperatura de 80°C.

A extração do fósforo inorgânico foi feita de maneira semelhante, excetuando a etapa na qual foi feita a calcinação, que neste caso não é necessária.

Após a etapa de extração e digestão, o fósforo nas duas frações (inorgânica e total) encontra-se na forma de ortofosfato. Assim, procede-se a análise pelo método fosfomolibdico com redução pelo ácido ascórbico. Nesse método, os íons de antimônio trivalentes são incorporados a uma simples solução que reage rapidamente com íons fosfato, originando um complexo azulado contendo antimônio em uma relação 1:1 para o fósforo e cuja cor formada equivale a sua concentração. Inicialmente, 10 mL das amostras em triplicata, do branco e das soluções padrão de fósforo com concentração 1,2,5,10,15 e 20 µmol L<sup>-1</sup> foram transferidos para tubos de ensaio devidamente identificados. A cada

tubo foram adicionados 0,2 mL de ácido ascórbico e 0,2 mL de solução mix de molibdato e tartarato. Após homogeneização e repouso por 30 min, foi feita a leitura da absorvância em comprimento de onda de 880 nm. A partir da construção da curva analítica com as soluções padrões, foram calculadas as concentrações de fósforo para cada amostra e os valores expressos em unidade de  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . A diferença entre os valores de concentração de fósforo total e fósforo inorgânico fornece os valores para o fósforo orgânico (Mater, 2001).

### **II.5.3 – Carbôno Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT)**

A análise de COT e NT foi feita utilizando um aparelho de análise elementar. Após o tratamento de aproximadamente 20 mg de material com solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl, para descarbonatação. Em seguida procedeu-se a secagem em estufa a (60°C).

### **II.5.4 - LIPÍDIOS**

A metodologia para extração e análise dos lipídios envolve três etapas distintas: a primeira a extração dos lipídios totais; a segunda o fracionamento do extrato e a terceira a identificação e quantificação das espécies presentes (Figura II.2).

A extração dos lipídios totais presentes na amostra foi feita mediante extração de aproximadamente 5 g de sedimento em um extrator automático. Diclorometano foi utilizado como solvente de extração, que foi feita a 1200 psi de pressão no interior da célula

de extração e 120°C de temperatura do forno. 20 mL de extrato total foi automaticamente coletado em frascos de 40 mL, que foram levados a secar sob fluxo de nitrogênio a 5 psi de pressão de fluxo e 35°C de aquecimento em evaporador.

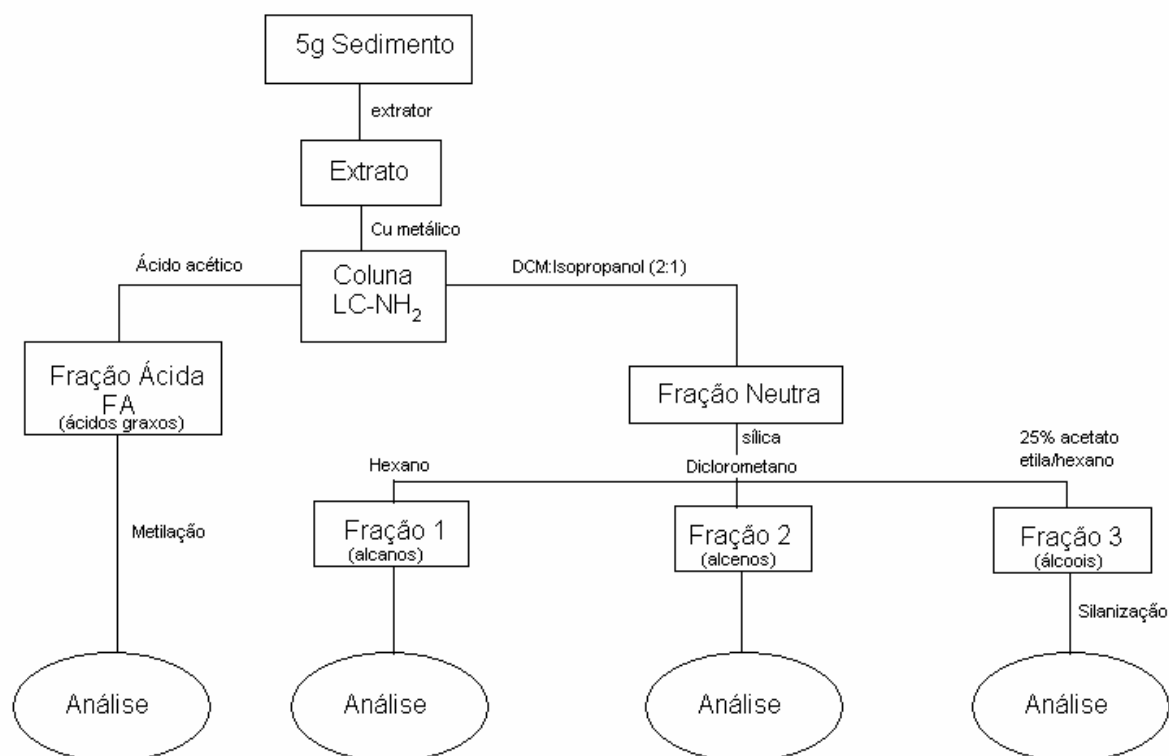


Figura II.2 – Fluxograma de extração e fracionamento das amostras e análise dos lipídios

Após a secagem, o extrato total foi redissolvido com uma mistura de diclorometano:isopropanol (2:1), em quantidade suficiente para dissolver o extraído (aproximadamente 1 mL), e tratados com 0,3 g de Cu metálico em pó para retirada de qualquer resíduo de enxofre S<sub>8</sub> das amostras. Após o tratamento, o extrato foi gentilmente adicionado em uma coluna de 3 mL de extração em fase sólida LC-NH<sub>2</sub> (SUPELCO) e eluído com auxílio de uma seringa até aproximadamente 1 mm de altura, tal processo foi repetido por mais duas vezes. Após isso, foi feita a eluição com mais 17 mL da mesma

mistura de solvente, também auxiliado por uma seringa. O extrato eluído (chamado de Fração Eluída – FE) foi coletado em recipiente apropriado e levado novamente a secar para posterior fracionamento. Após este processo, a coluna LC-NH<sub>2</sub> foi eluída com uma solução de 4% de ácido acético em éter para retirar os compostos retidos nela, que em sua grande maioria constitui-se de ácidos graxos de cadeias que variam entre 14 a 32 átomos de carbono. Esta fração foi denominada de Fração Ácida (FA).

Para o fracionamento da FE, foram confeccionadas micro-colunas (em pipetas Pasteur) de sílica ativada a 60°C por 48 horas conforme a Figura II.3. Depois de empacotadas elas foram limpas com 10 mL dos solventes metanol, diclorometano e hexano respectivamente e assim, prontas para uso.

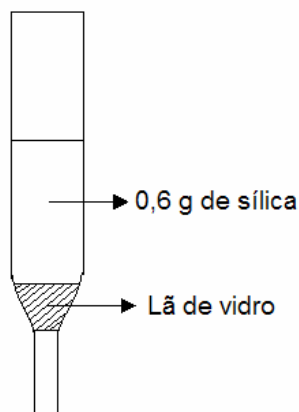


Figura II.3 Desenho esquemático da micro-coluna de sílica para fracionamento das amostras

O fracionamento da FE foi feito da seguinte maneira: O extrato seco foi diluído com aproximadamente 0,5 mL de hexano e transferido para a micro-coluna. O mesmo processo foi repetido mais uma vez e então o extrato, agora na coluna foi eluído até 1mm do adsorvente. Em seguida 3 mL foram utilizados para eluição desta primeira fração a que chamamos de F1. Duas frações além desta primeira foram recolhidas, todas em frascos de 4

mL, F2 e F3. Utilizou-se, para este fim, o mesmo procedimento, alterando-se o solvente para diclorometano quando eluiu-se a F2 e solução de 25 % de acetato de etila em hexano para F3.

Dessa forma, obteve-se um total de quatro frações. É esperado que nas frações F1 e F2 estejam presentes compostos do tipo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos respectivamente, ou ainda compostos com polaridade semelhante a estes. Na fração F3 é esperado a eluição de álcoois e esteróis e na FA, como citado anteriormente, deve conter ácidos graxos e/ou compostos de polaridade semelhante.

A identificação dos compostos foi feita pela comparação dos tempos de retenção nas amostras com padrões certificados e também através da comparação com os espectros de massas presentes na literatura (Anexo I).

As frações F1 e F2 estão prontas para a etapa de análise, enquanto que a F3 e a FA devem ainda ser submetidas à derivatização. Esta se faz necessária para:

- aumentar a volatilidade e diminuir a polaridade de compostos muito polares.
- estabilizar compostos não estáveis nas temperaturas necessárias para a análise de GC.
- promover a melhor separação de compostos pertencentes a diferentes grupos.
- fornecer informações a respeito de grupos funcionais presentes na amostra, especialmente por GC-MS (Mater, 2001).

Para tanto, foi realizada a metilação dos ácidos graxos (esterificação) e a silanização dos álcoois e esteróis.

A *Metilação* foi feita da seguinte maneira: estando a amostra seca, a mesma foi diluída em 1 mL de tolueno e acrescentado mais 2 mL do produto da reação entre um álcool de baixa massa molar (metanol, cerca de 20 mL) e cloreto de acetila (cerca de 2 mL),

feita em banho de gelo. A mistura foi mantida em estufa ou banho térmico (60°C) por 12 horas sob atmosfera de nitrogênio. Após este tempo a amostra foi extraída com hexano (3 vezes 1 mL) após a adição de cloreto de sódio 10% (cerca de 2 mL) com posterior agitação, centrifugação e separação das fases com auxílio de pipeta Pauster e passagem da fase orgânica (que contém o analito) em micro-coluna de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, com o intuito de retirar toda a água que porventura ainda está presente na fração em estudo. A fase orgânica foi levada novamente a secar e armazenada em congelador até a análise.

Para realizar a *Silanização* foi adicionado cerca de 40 - 50 µL de BSTFA (bistrimetilsilil-trifluoracetamida) a cada amostra que foi em seguida colocada na estufa a 70°C sob atmosfera de nitrogênio. Após uma hora foi retirada, o excesso de solvente e reagente evaporados, para em seguida proceder a análise (Rodrigues Neto, 1998).

Por fim, todas as amostras estão prontas para serem analisadas.

## **II.5.5 - PARÂMETROS HIDROLÓGICOS**

Os parâmetros hidrológicos foram determinados com auxílio de um equipamento com medidores de oxigênio dissolvido (OD), pH, salinidade e temperatura acoplados num mesmo sistema, permitindo a análise direta destes parâmetros no próprio local de coleta.



## II.5.6 – CRONOLOGIA

As análises de  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=22,3$  anos) nos sedimentos bem como os cálculos indicativos do tempo de deposição foram feitos pelo estudante de doutorado Bem Clegg, do Departamento de Biologia das Plantas, da Universidade de Illinois, EUA, sob a supervisão do Professor Dr. Feng Sheng Hu.

Basicamente, uma alíquota de aproximadamente 0,3 g de sedimento seco, macerado e livre de carbonatos foi retirada de cada intervalo de 5 cm do perfil amostrado e dopada com uma quantidade conhecida de  $^{209}\text{Po}$ . A análise se baseia na detecção de emissões  $\alpha$  de um dos produtos do decaimento do  $^{210}\text{Pb}$ , o  $^{210}\text{Po}$ . Ambos isótopos emitem diferentes quantidades de energia que são registradas em um intervalo de tempo que, neste caso, foi de 85000s. Os valores das atividades do  $^{210}\text{Pb}$  são dados em dpm  $\text{g}^{-1}$  (decaimento por minuto por grama de sedimento seco) e convertidos, através de equações matemáticas, em anos, que permite a determinação do tempo de deposição dos sedimentos. Na análise dos sedimentos da Baía da Babitonga, as medidas de emissões  $\alpha$  foram associadas à técnica de diluição isotópica usando  $^{209}\text{Po}$ , o que aumenta a sensibilidade das análises.

## CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### III.1 – AMOSTRAS SUPERFICIAIS

#### III.1.1 – ANÁLISE ELEMENTAR E GRANULOMETRIA

Os sedimentos da Baía da Babitonga são dominados por partículas finas (silte e argila) com exceção dos pontos BB2 e BB4b (Figura III.1). Tal resultado pode ser atribuído a agentes hidrodinâmicos atuantes na Baía da Babitonga (marés, correntes e ventos). É sabido também que a hidrodinâmica da baía foi alterada com a construção de uma rodovia na região do canal do Linguado, dificultando assim, a troca das águas desta região com o oceano.

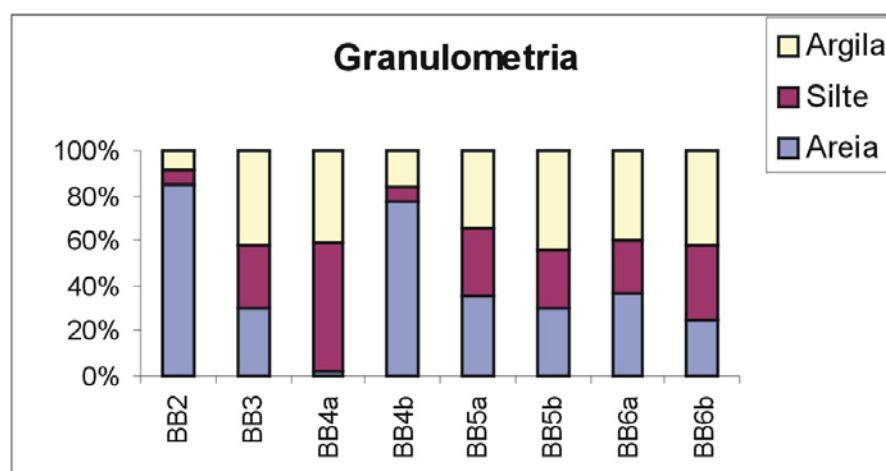


Figura III.1 – Porcentagens granulométricas de areia, silte e argila para as amostras superficiais

Quimicamente falando, este domínio de partículas finas está associado a uma maior área superficial do sedimento, permitindo assim um acúmulo de matéria orgânica nestes. Como descrito em Muniz *et al.* (2004) e Mater *et al.* (2004) altas porcentagens de partículas finas são comumente associadas com alto teor de COT.

Desta maneira, a caracterização granulométrica assume um papel importante uma vez que certos tipos de compostos orgânicos são encontrados preferencialmente adsorvidos em determinadas espécies minerais ou frações granulométricas. De um modo geral, a areia pode ser considerada como um mineral de comportamento químico inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de matéria orgânica. A argila e o silte, no entanto, comportam-se de maneira oposta, apresentando forte correlação com o material orgânico (Figura III.2) (Mater, 2001).

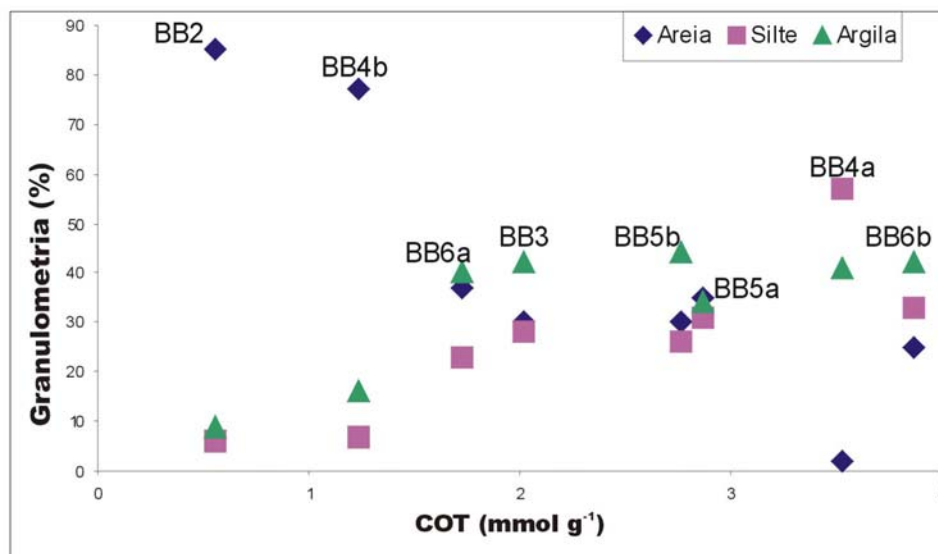


Figura III.2 – Correlação entre o teor de Carbono Orgânico e as frações granulométricas nas amostras superficiais da Baía da Babitonga.

Na Baía da Babitonga o COT nos sedimentos variou entre 0,56 mmol g<sup>-1</sup> e 3,87 mmol g<sup>-1</sup>, sendo menos representativos nos pontos BB2 e BB4b (Tabela III.1). Estes

resultados podem sugerir boas condições de preservação dos sedimentos e/ou coluna d'água; alta produtividade primária ou ainda grande acúmulo de material terrestre nos sedimentos.

Tabela III.1 - COT, NT e razão molar COT/NT dos pontos amostrados

Ponto	COT (mmol g <sup>-1</sup> )	NT (mmol g <sup>-1</sup> )	COT/NT (molar)
BB2	0,56	-	-
BB3	2,02	0,18	11,4
BB4a	3,53	0,32	11,1
BB4b	1,24	0,17	7,2
BB5a	2,87	0,19	15,1
BB5b	2,76	0,31	8,9
BB6a	1,73	0,16	10,7
BB6b	3,87	0,31	12,3

A razão molar de COT/NT é uma importante ferramenta em estudos sobre a origem da matéria orgânica sedimentar uma vez que pode fornecer dados que permitem a distinção entre matéria orgânica de origem terrestre e aquática. Como descrito em Azevedo (2003) e Venkatesan e Kaplan (1987), razões COT/NT entre 6 e 10 são características de sedimentos marinhos de origem autóctone (plantas aquáticas e bactérias) enquanto razões acima de 20 são indicativas de material de plantas terrestres vasculares, que contêm celulose. Na Baía da Babitonga, valores de razões entre 7,2 (BB4b) a 15,1(BB5a) indicam uma mistura de diferentes fontes de matéria orgânica, pois valores entre 13-14 para sedimentos superficiais

de lagos sugerem uma mistura de plantas não-vasculares e vasculares (Azevedo, 2003). Assim sendo, nos pontos BB4b e BB5a, pode-se perceber duas situações onde se têm a primeira com característica autóctone, também suportada pela razão de Redfield para fitoplânctons (Shi *et al.*, 2001), e a segunda com valores típicos de material orgânico proveniente de misturas entre plantas terrestres e aquáticas.

### **III.1.2 – ANÁLISE DE FÓSFORO**

O fósforo tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos, como reflexo dos problemas surgidos nas últimas décadas em função das cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos nos grandes centros urbanos, que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de eutrofização (Silva e Toledo, 1997). Este elemento é considerado, juntamente com o nitrogênio, um nutriente limitante da produtividade primária de um certo local.

Nos sedimentos superficiais estudados, as quantidades de fósforo total (PT) variaram amplamente, com valores entre  $0,58 \mu\text{mol g}^{-1}$  e  $12,27 \mu\text{mol g}^{-1}$ , o mesmo tipo de variação foi observada para as outras frações de fósforo analisadas, fósforo inorgânico (PI) e fósforo orgânico (PO) (Tabela III.2).

Tabela III.2 - Concentrações de PT, PI e PO e correlação entre COT e PT nas amostras superficiais da Baía da Babitonga

	<b>BB2</b>	<b>BB3</b>	<b>BB4a</b>	<b>BB4b</b>	<b>BB5a</b>	<b>BB5b</b>	<b>BB6a</b>	<b>BB6b</b>
<b>PT (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	0,58	2,35	3,34	1,74	12,27	10,09	4,01	3,66
<b>PI (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	0,41	1,77	2,36	1,39	10,09	8,10	3,04	2,09
<b>PO (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	0,17	0,58	0,98	0,35	2,18	1,99	0,97	1,57
<b>COT/PT</b>	958	860	1057	713	234	274	431	1058
<b>PI/PT (%)</b>	71	75	71	80	82	80	76	57

A fração de PI nas amostras BB4b, BB5a e BB5b corresponde a aproximadamente 80% do PT, enquanto que para as outras amostras esse valor diminuiu, sendo aproximadamente 70% nos pontos BB2, BB3, BB4a e BB6a e chegando a 57% para a amostra BB6b. Em termos absolutos, os maiores valores encontrados para PI foram nos pontos BB5a e BB5b, região da lagoa do Sagaçu, onde desemboca o Rio Cachoeiras. Este rio passa pelo meio da cidade de Joinville e é conhecido por receber altas cargas de esgoto urbano desta cidade. Sabendo-se que o teor de fósforo inorgânico está intimamente relacionado a processos de fertilização de águas, podemos pensar que este fator poderia causar uma possível eutrofização. Porém, a avaliação do potencial dos sedimentos em liberarem quantidades significativas de fósforo para a fase aquosa, causando a chamada eutrofização, só é possível a partir da determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado, fazendo-se necessário avaliar a quantidade de fósforo biodisponível, ou seja, a especiação das formas inorgânicas de fósforo, ligadas basicamente ao ferro, alumínio e cálcio. Fração esta chamada de fracamente ligada (Zwirtes, 2003).

Com exceção dos dois pontos supracitados, as quantidades de fósforo encontradas ficaram entre  $0,58 \mu\text{mol g}^{-1}$  e  $4,01 \mu\text{mol g}^{-1}$ , com média de  $2,61 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Comparado a valores encontrados por outros autores em regiões estuarinas e de rios com influência antrópicas (Ruttenberg e Goñi, 1997; Ruiz-Fernandez *et al.*, 2002; Zwirtes, 2003), os valores encontrados em alguns pontos da Baía da Babitonga são semelhantes ou até mesmo menores, indicando que a Baía da Babitonga ainda está dentro de níveis tolerantes ou que existe um fluxo de maré suficiente que provoca a diluição deste nutriente, indicando desta maneira uma tendência de eutrofização do local.

### III.1.3 – PARÂMETROS FÍSICOS-QUÍMICOS

Sendo uma região costeira de grande influência marinha, os valores de salinidade, oxigênio dissolvido, pH e temperatura das águas apresentaram valores semelhantes ou menores do que aqueles apresentados por ambientes marinhos. Valores de salinidade variando entre 19,4 (ponto BB6b) e 30,3 (ponto BB3) são então facilmente explicáveis quando se leva em consideração a distância destes com o mar (Tabela III.3). Devido a profundidade média dos pontos de amostragens relativamente pequena ( $\sim 2\text{m}$ ), os valores de temperatura tiveram uma média  $27,2^{\circ}\text{C}$ . Relativamente alta quando comparado a valores de regiões tais como a Baía Sul de Florianópolis-SC (Silva, 2002), muito provavelmente devido a suposta baixa circulação das águas na baía. Já os valores de pH e Oxigênio dissolvido podem ser considerados dentro dos padrões esperados, com pequena elevação de

pH, tendendo a alcalinidade e valores maiores de oxigênio dissolvido nas regiões de maior circulação (BB2 e BB3).

Tabela III.3 – Parâmetro físicos e hidrológicos dos pontos amostrados na Baía da Babitonga

Ponto	Posição Geográfica (Lat/Long)	Prof. (m)	T (°C)	S (‰)	pH	OD (mg L <sup>-1</sup> )
<b>BB2</b>	26°12'45"S/48°35'01"W	1,0	30,9	29,6	7,32	10,04
<b>BB3</b>	26°14'48"S/48°38'33"W	2,0	27,2	30,3	7,38	9,52
<b>BB4a</b>	26°21'28"S/48°40'23"W	1,0	27,2	24,2	7,47	8,13
<b>BB4b</b>	26°19'59"S/48°41'30"W	1,5	27,3	24,8	7,40	8,41
<b>BB5a</b>	26°17'54"S/48°47'35"W	1,0	26,7	24,3	7,01	7,61
<b>BB5b</b>	26°17'39"S/48°46'44"W	6,0	26,1	26,7	7,12	7,15
<b>BB6a</b>	26°14'18"S/48°44'57"W	1,0	26,2	22,5	7,13	8,07
<b>BB6b</b>	26°11'59"S/48°45'38"W	1,0	26,2	19,4	6,95	7,02

Sendo assim, com bases nos dados apresentados, pode-se considerar os valores apresentados dentro da normalidade para ambientes costeiros formadores de baías (Silva, 2002; Seibert, 2002).

#### III.1.4 – ANÁLISES DOS LIPÍDIOS

A matéria orgânica corresponde a menor fração constituinte dos sedimentos, no entanto ela é de suma importância pois está associada à produção primária (autóctone), a aportes de materiais terrestres (alóctone) e a atividades microbiológicas na água e no sedimento (Muri *et al.*, 2004).



Da fração orgânica sedimentar podemos destacar os lipídios (hidrocarbonetos, álcoois, ácidos, ésteres, etc) como uma importante classe de compostos que há muito tem sido utilizada como biomarcadores de fontes autóctones e alóctones para o ambiente que se deseja estudar.

As quantidades de **hidrocarbonetos** (alcanos) encontrados nos sedimentos da Baía da Babitonga variaram entre  $306 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $1599 \mu\text{g g}^{-1}$  em relação ao COT (Tabela III.3). Os alcanos da série homóloga de cadeias longas ( $> \text{C}_{20}$ ) foram os que predominaram em todas as amostras de superfície compreendendo valores médios entre 85% e 99% dos hidrocarbonetos totais encontrados, com máximo em  $\text{C}_{29}$  (Figura III.3).

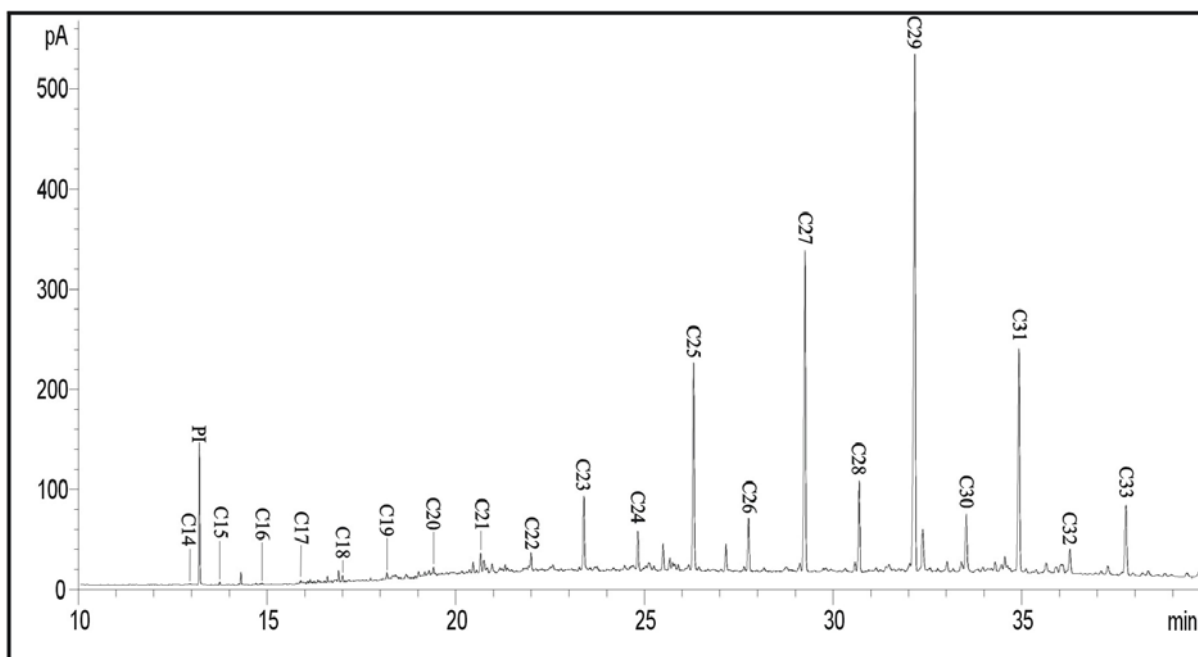


Figura III.3 – Cromatograma da fração dos hidrocarbonetos alifáticos do ponto BB6a mostrando típica distribuição dos alcanos na Baía da Babitonga (os valores acompanhados do C indicam o número de átomos de carbono).

Dos pontos avaliados na Baía da Babitonga, com exceção dos locais BB5a e BB5b, todos apresentaram também um forte predomínio de cadeias alifáticas com números ímpares de átomos de carbono sobre as cadeias com números pares de átomos de carbono, com valores de  $IPC_{ALC}$  entre 3,2 e 7,2 (Tabela III.3). Nos dois pontos onde  $IPC_{ALC} < 2$  foi também constatado UCM (do inglês *Unresolved Complex Mixture*) com valor médio aproximado de concentração de  $12870 \mu\text{g g}^{-1}$  COT, mostrando uma possível contaminação por petróleo (Figura III.4).

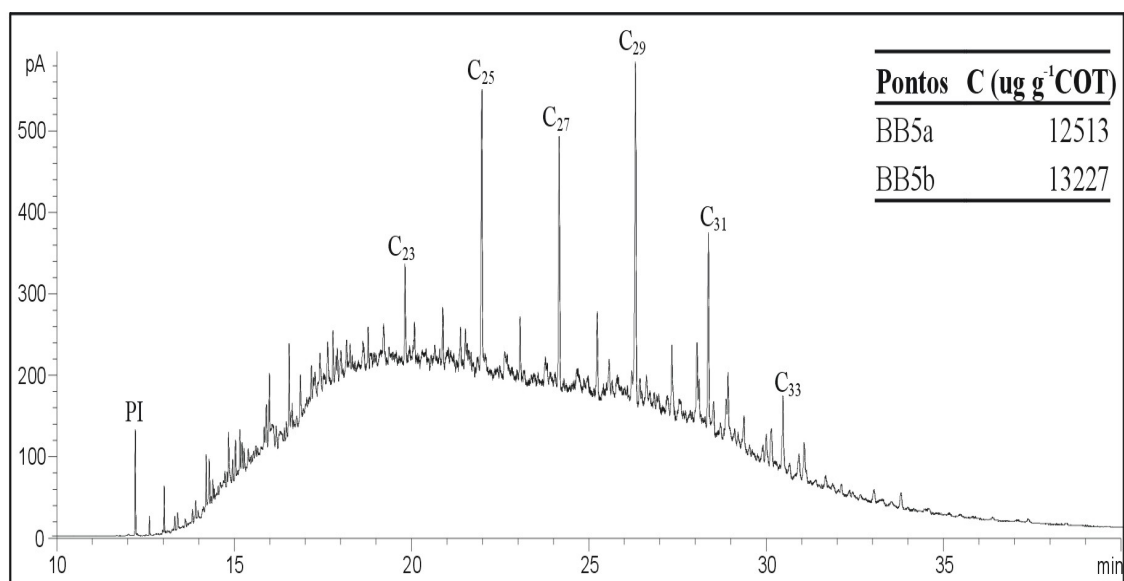


Figura III.4 – Cromatograma da amostra BB5a mostrando alguns alcanos de cadeias longas, a UCM e os valores desta para os dois pontos onde foi observada.

Uma distribuição bimodal para a série homóloga dos alcanos sugere que existe equidade de fontes de matéria orgânica para os sedimentos uma vez que alcanos de cadeias menores do que 20 átomos são atribuídos a fontes autóctones, principalmente plânctons; e

alcanos com cadeias maiores do que 20 átomos de carbono são normalmente atribuídas a fontes alóctones de material orgânico, principalmente ceras epicuticulares de plantas superiores (Rieley *et al.*, 1991; Silliman *et al.*, 1996; Muri *et al.*, 2004). Entretanto, esse tipo de distribuição não foi observado em nenhuma das amostras superficiais analisadas, sendo expressiva a predominância de alcanos de cadeias maiores, ( $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ , e  $C_{31}$ ) e com números ímpares de átomos de carbono, o que pode indicar forte contribuição de material proveniente de plantas superiores.

No entanto, segundo Doskey (2000) e Muri *et al.* (2004), alcanos de cadeias pequenas ( $< C_{20}$ ) são removidos preferencialmente durante o processo de decomposição, pois os microorganismos têm preferência por esse tipo de substrato devido sua maior solubilidade quando comparado aos de cadeias longas. Se considerado que a taxa de aporte de material autóctone e alóctone podem ser semelhantes na baía e baseado no argumento supracitado, pode-se inferir que existe um processo de diagênese bastante acentuado na Baía da Babitonga como um todo, ou um aporte muito grande de material alóctone, já que a mesma é cercada de mangues e florestas.

Vale lembrar que, apesar da grande amplitude de variação, o total de alcanos encontrados nos pontos amostrados está dentro da faixa de valores encontrados por outros autores em regiões costeiras (Zwirtes, 2003; Muri *et al.*, 2004), descartando em parte a hipótese de aporte elevado de material alóctone à região.

Uma avaliação mais completa das condições de preservação de sedimentos marinhos, estuarinos, lagunares, etc, só é possível quando se têm diferentes fontes de informações sobre um mesmo ambiente.

Desta forma, uma outra fonte de informação do material orgânico presente nos sedimentos da Baía da Babitonga é a distribuição da série homóloga dos *álcoois alifáticos*, variando entre 14 e 32 átomos de carbono na cadeia alifática.

A quantidade total desse grupo variou entre 278  $\mu\text{g g}^{-1}$  a 860  $\mu\text{g g}^{-1}$  em relação ao COT (Tabela III.3). Novamente, essas quantidades são semelhantes a valores encontrados por outros autores (Shi *et al.*, 2001; Tolosa *et al.*, 2003; Muri *et al.*, 2004). Uma distribuição bimodal, com máximos em 16 e 28 átomos de carbono, foi verificada, porém com quantidades muito pequenas de cadeias menores que 21 átomos de carbono. Uma forte predominância de cadeias carbônicas com números pares de átomos de carbono sobre as cadeias com números ímpares também foi verificada (Figura III.5)

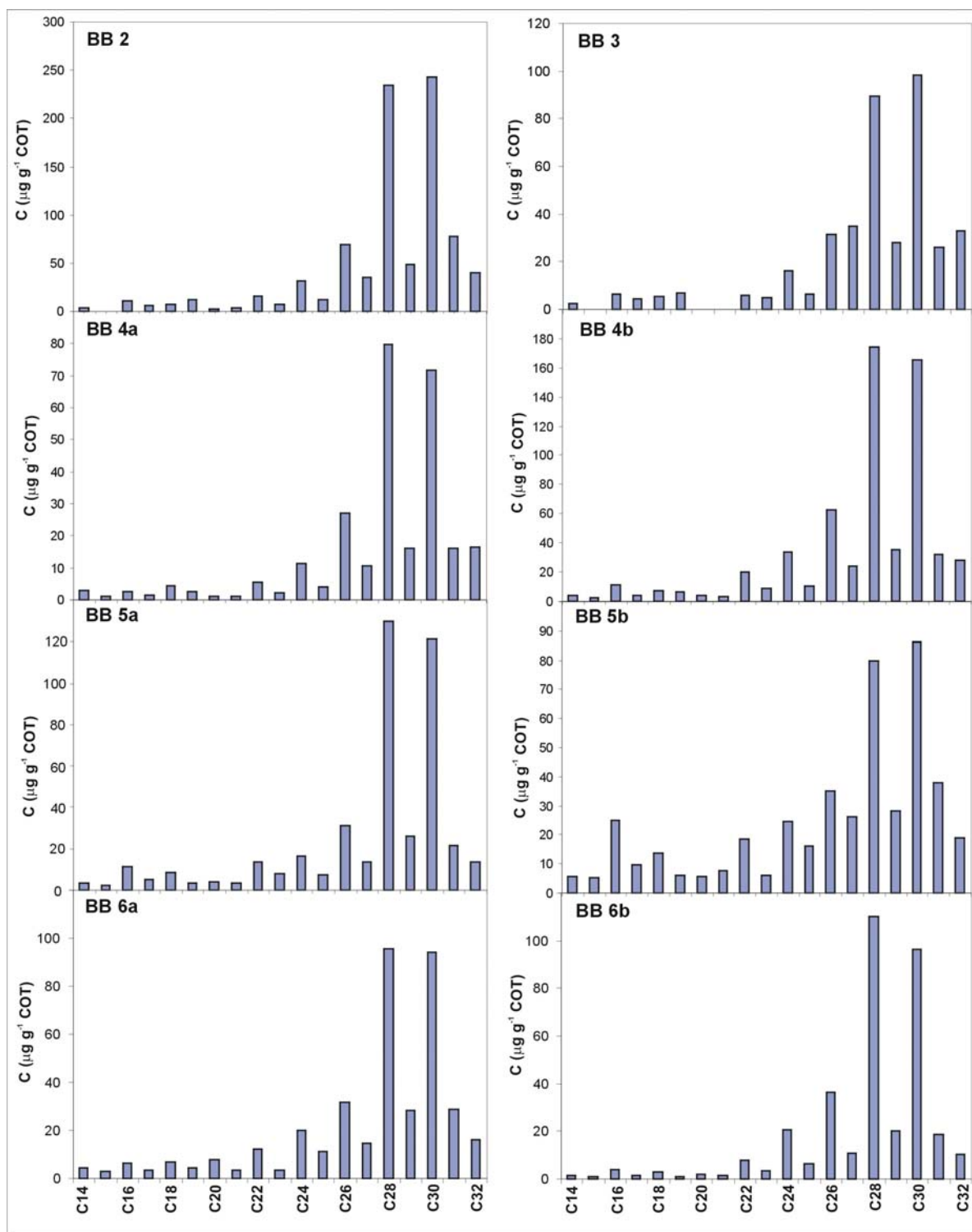


Figura III.5 – Distribuição dos álcoois alifáticos nos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga

Sabe-se que álcoois alifáticos em sedimentos marinhos são derivados principalmente de ésteres graxos. Estes ésteres graxos têm fontes alóctones e autóctones, pois estão presentes nas ceras epicuticulares de plantas superiores ou como armazenadores de energia em plânctons (Mudge e Norris, 1997).

Apesar da predominância dos álcoois de cadeias longas, a hipótese levantada para os hidrocarbonetos pode aqui ser aplicada, ou seja, uma tendência maior de decomposição por organismos devido a sua maior solubilidade quando comparado as seu homólogos de cadeias longas. No caso dos álcoois, têm-se ainda a função orgânica que favorece a sua solubilidade.

Outro grupo de biomarcadores bastante utilizado são os *esteróis* (Figura III.6), que podem ser originários principalmente de plantas terrestres ou aquáticas (Volkman, 1986, 1998 e 2005; Lockheart *et al.*, 1997). Na Baía da Babitonga, tanto indicadores esteroidais de material de provável origem autóctone (24-metil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol e o dinosterol - este como indicador da presença de dinoflagelados) como alóctone (24-etil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol, 24-etil-5-colesteno-3 $\beta$ -ol e 24-etil-5-colestano-3 $\beta$ -ol – apesar destes serem também provenientes de fontes marinhas) foram verificados em quase todos os pontos de coleta (Tabela III.4)(Neunlist *et al.*, 2002).

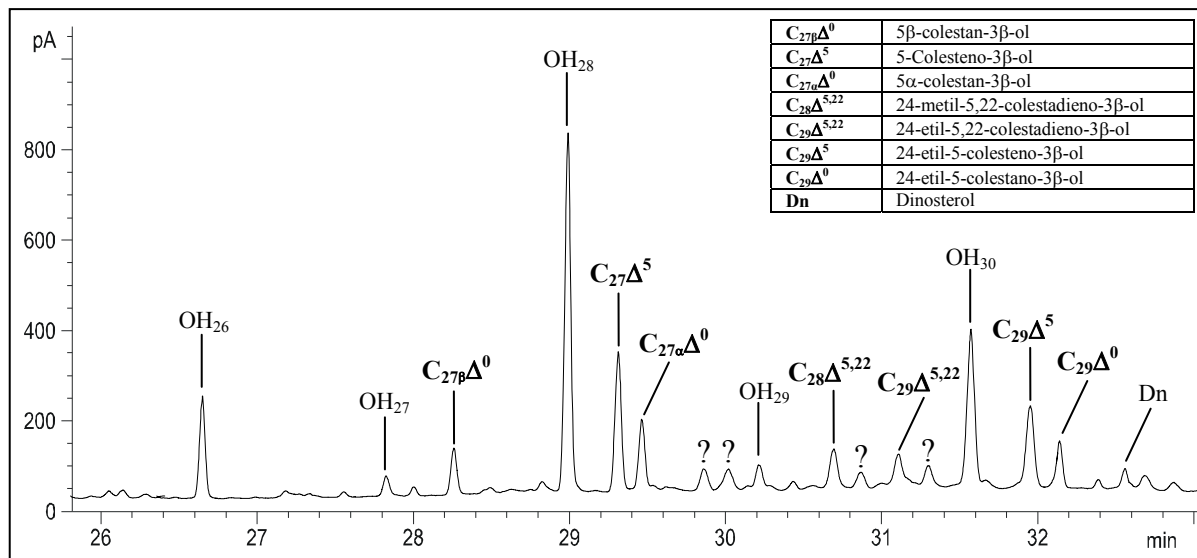


Figura III.6 – Cromatograma parcial mostrando a distribuição dos esteróis analisados nas amostras superficiais. (“OH” representam os álcoois de cadeias longas e “?” representa compostos não identificados)

Tabela III.4 - Valores de concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$  COT) e IPC de lipídios e razões entre esteróis nos pontos de amostragem

Compostos	Ponto de amostragem							
	BB2b	BB3	BB4a	BB4b	BB5a	BB5b	BB6a	BB6b
5 $\beta$ -colestano-3 $\beta$ -ol (5 $\beta$ )	120	61	41	26	117	398	3	n.d. <sup>a</sup>
Colest-5-en-3 $\beta$ -ol	61	65	55	77	88	112	26	16
5 $\alpha$ -colestano-3 $\beta$ -ol (5 $\alpha$ )	39	40	30	37	76	89	19	10
24-metil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol	30	32	12	13	15	16	n.d.	4
24-etil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol	103	40	44	37	24	33	19	10
24-etil-5-colesteno-3 $\beta$ -ol	85	n.d.	13	42	n.d.	25	23	17
24-etil-5-colestano-3 $\beta$ -ol	71	68	39	52	79	100	38	43
Dinosterol	23	n.d.	3	10	n.d.	11	9	n.d.
$\Sigma$ <i>n</i> -alcanols (C <sub>14</sub> – C <sub>32</sub> )	860	400	278	635	444	455	395	357
$\Sigma$ <i>n</i> -alcanos (C <sub>14</sub> – C <sub>33</sub> )	519	471	468	435	1599	1550	533	306
$\Sigma$ ácidos graxos (C <sub>14</sub> – C <sub>31</sub> )	1452	2645	2201	2159	2424	3025	1520	887
Estanols (5 $\beta$ / 5 $\beta$ + 5 $\alpha$ )	0,75	0,60	0,57	0,42	0,60	0,82	0,15	-
IPC ( <i>n</i> -alcanos)	7,2	3,5	4,5	4,0	1,6	2,0	3,2	4,1
IPC (ácidos graxos)	5,0	3,8	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,2

<sup>a</sup> – Não determinado

Nos sedimentos estudados não existiu uma predominância marcante de nenhum dos esteróis analisados, isto contribui e reafirma o que já foi inferido tanto para os hidrocarbonetos como para os álcoois, ou seja, que existe uma grande mistura de fontes de material orgânico para estes sedimentos. Vale, porém, ressaltar um pequeno sobrepujo da forma reduzida do colesterol, o 5 $\beta$ -colestano-3 $\beta$ -ol em dois pontos (BB2 e BB5b) e valores também elevados deste marcador nos outros pontos. A hidrogenação de esteróis, quando acontece *in situ*, favorece a configuração 5 $\alpha$  (H) se o ambiente for óxico e 5 $\beta$  (H) quando o ambiente for anóxico (Azevedo, 2003). Assim sendo podemos pensar em uma possível



tendência de anoxicidade do ambiente da Baía da Babitonga, principalmente na região de entrada e do canal do Linguado, o que não condiz com os baixos valores de profundidade dos pontos amostrados, que em média variaram entre 1-6 m (sugerindo um ambiente óxico) nem com os valores de OD que, como anteriormente citado, estão dentro da faixa de valores encontrados em outros ambientes marinhos. Portanto, pode-se pensar que, além desta, exista uma outra fonte deste marcador para o sedimento em estudo.

Com vimos, a presença das duas formas reduzidas do colesterol ( $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -ol e  $5\alpha$ -colestano- $3\beta$ -ol ) pode ser indicativo do grau de oxidação/redução do ambiente. Porém, a redução do colesterol não acontece somente *in situ*, sendo a razão [ $5\beta/(5\beta + 5\alpha)$  estanol] muito utilizada por diversos autores para avaliar e monitorar a poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos (Carreira *et al.*, 2001). Valores acima de 0,7 são freqüentemente associados a contaminação fecal. O uso desta razão se deve ao fato do coprostanol ( $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -ol) ser também produto da redução do colesterol no intestino de animais superiores (Grimalt *et al.*, 1990).

Por fim, podemos também lançar mão da distribuição dos **ácidos graxos** nos sedimentos. Analisando o cromatograma dos ácidos (Figura III.7), vemos claramente uma distribuição bimodal para os ácidos, com máximos em  $C_{16}$  e  $C_{28}$ . Observa-se também que os ácidos de cadeias curtas ( $< C_{20}$ ) foram predominantes, indicando possível contribuição de plânctons e bactérias. Vale lembrar porém que ácidos de cadeias curtas não representam uma boa ferramenta indicativa de aporte autóctone para o sedimento devido a sua ambigüidade (Muri *et al.*, 2004). A menor quantidade de ácidos de cadeias longas ( $> C_{20}$ ), reflete uma pequena contribuição de plantas terrestres para o sedimento (Duan *et al.*, 1998).

Esse padrão de distribuição foi verificado para todos os pontos de amostragem, com pequenas alterações nas contribuições autóctones e/ou alóctones.

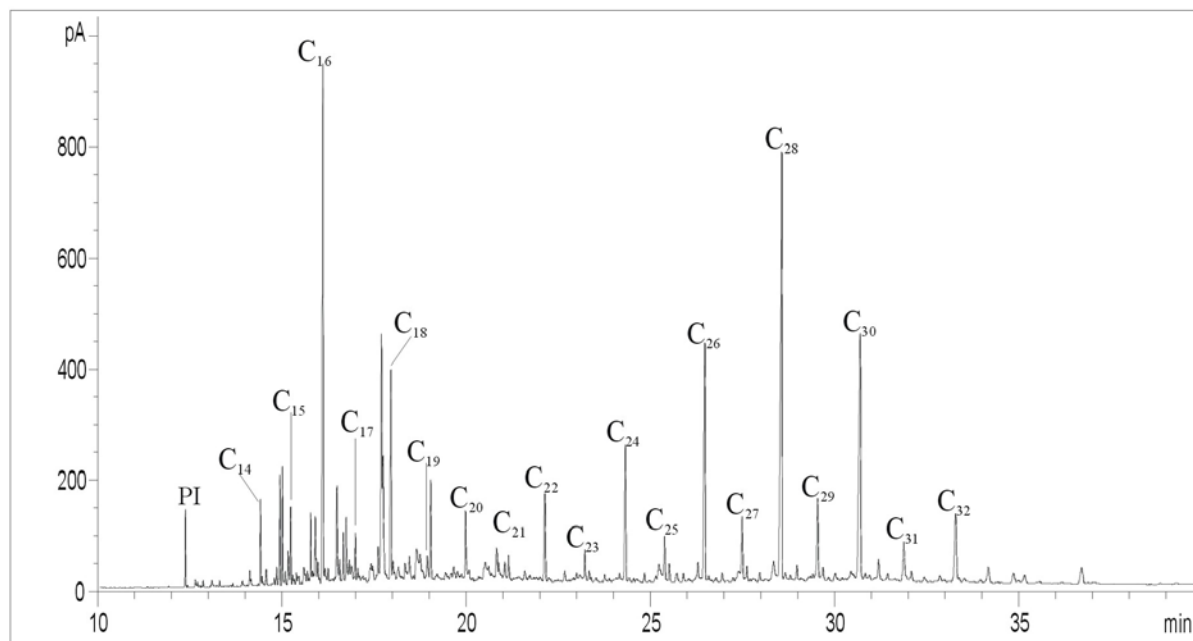


Figura.III.7 - Cromatograma da fração ácida (Ácidos C<sub>14</sub>-C<sub>31</sub>) no ponto de coleta BB6b.

As quantidades dos ácidos encontrados e a porcentagem de COT (Tabela III.2 e Figura III.8) levantam a hipótese de aporte autóctone ao sedimento. As maiores quantidades de COT foram encontradas nas regiões dos pontos BB4a e BB4b e BB6a e BB6b, pontos onde se espera um maior aporte de matéria orgânica (MO) ao sedimento devido à dinâmica da baía que foi alterada (BB4a e BB4b) e por ser a área melhor preservada desta (BB6a e BB6b), apesar de a quantidade de ácidos não estarem diretamente relacionadas a estes valores. No ponto BB6b foi verificado que os ácidos > C<sub>20</sub> predominaram, refletindo um aporte de plantas terrestres.

No entanto, como ácidos graxos são também marcadores biológicos para microorganismos, principalmente fungos e bactérias, e que estes têm preferência na síntese

de ácidos graxos de cadeias curtas, pode-se pensar numa alta taxa desses organismos no ambiente em estudo, contribuindo dessa forma para a degradação maior dos hidrocarbonetos e álcoois de cadeia curta. Esta hipótese vem de encontro àquelas até agora levantadas: uma mistura significativa de aporte autóctone e alóctone para o ambiente e alta taxa diagenética no ecossistema em questão.

#### **III.1.4.1 – ANÁLISE ISOTÓPICA DE LIPÍDIOS**

A composição isotópica de moléculas individuais depende de um número muito grande de fatores, dentre os quais merecem destaque a própria composição isotópica da fonte e o fracionamento desta durante o processo de diagênese. Vale lembrar também que lipídios de uma mesma fonte têm valores de razão isotópica semelhantes. Então, qualquer diferença significativa na composição isotópica de uma classe de lipídios, por exemplo, sugere que estes têm diferentes fontes (Gong e Hollander, 1997). Desta forma, aliada aos outros parâmetros estudados, a razão isotópica aparece como uma outra ferramenta de estudo e interpretação dos biomarcadores.

Nas amostras superficiais, apenas foi medido os valores das razões isotópicas dos ácidos graxos com número de carbono entre 15 e 31. A opção por esta fração deveu-se ao fato da disponibilidade do equipamento de análise e da maior representabilidade desta no ecossistema investigado.

Portanto, com relação à composição isotópica dos ácidos graxos vemos claramente uma diferença entre a composição isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$ ) para os ácidos  $> \text{C}_{20}$ , que variou entre –

26,8‰ -32,5‰ com valor médio de -30,4‰, e para os ácidos < C<sub>20</sub> que variou entre -18,5‰ a -30,2‰, com valor médio de -25,4‰. Nos três pontos analisados observou-se essa mesma tendência de diminuição do valor da razão isotópica com o aumento da cadeia carbônica. Esta diferença novamente sugere que tenhamos diferentes fontes de material orgânico para o sedimento. A primeira implica em um aporte terrestre, tipicamente relacionado a plantas superiores, principalmente aquelas com metabolismo fotossintético C<sub>3</sub> (Oldenburg *et al.*, 2000). A segunda, apesar de estarem associados aos mais abundantes compostos em todos os pontos analisados, têm valores enriquecidos de  $\delta^{13}\text{C}$ . Os pontos BB4a e BB6a mostraram valores menores do que o ponto BB2, sugerindo que nos dois primeiros há uma mistura de fontes de matéria orgânica sedimentar enquanto que no terceiro há uma predominância de material derivado principalmente de algas fitoplantônicas (Gong e Hollander, 1997).

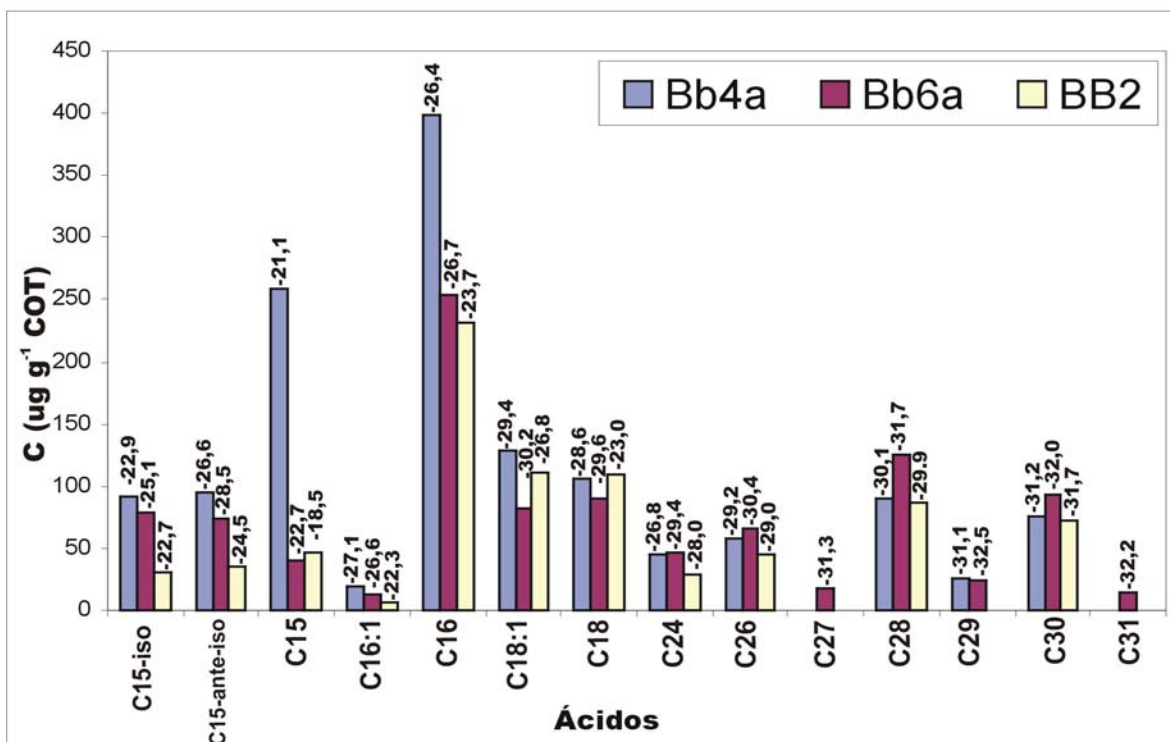


Figura III.8: Abundância dos ácidos nos pontos BB4a, BB6a e BB2 e suas respectivas razões isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$  versus VPDB).

Com exceção do ponto BB2, também foram observadas uma grande quantidade dos ácidos iso e ante-iso  $\text{C}_{15}$  (15 átomos de carbonos), característicos de ambientes onde a atividade bacteriana é acentuada, além de outros biomarcadores característicos de bactérias, como os ácidos graxos que contêm uma unidade ciclopropil, abundante em bactérias anaeróbicas (Pancost e Damsté, 2003). Isto então vem reafirmar a sugestão de que existe uma mistura de materiais (terrestres e aquáticos) nos pontos BB4a e BB6a e que o ponto BB2 possui uma contribuição considerável de organismos fitoplancônicos, assim como discutido previamente em relação aos valores de razões isotópicas dos ácidos graxos e também em relação a distribuição dos lipídios nesse ambiente.

## III.2 – AMOSTRAS DO PERFIL

### III.2.1 – GEOCRONOLOGIA

Perfis amostrais associados com marcadores biológicos constituem uma poderosa ferramenta no estudo de ambientes marinhos. A distribuição dos biomarcadores ao longo do perfil pode fornecer dados que vão desde uma simples avaliação de suas fontes até estudos das condições ambientais do passado.

Para tanto, estudos que usam sedimentos para reconstituição histórica de áreas costeiras devem considerar alguns fatores que podem interferir na interpretação dos dados obtidos. Um dos mais importantes é obter um perfil intacto (sem alterar suas características originais) no momento da coleta (Zwirtes, 2003).

A cronologia dos sedimentos pode ser feita de várias maneiras, dependendo do tipo de reconstituição desejada e da idade que se quer atingir no estudo. Para sedimentos recentes (entre 100 e 150 anos), a datação com chumbo,  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=22,3$  anos) proveniente da atmosfera, como consequência do decaimento do  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}=3,8$  dias), emanado do solo, se apresenta como uma ferramenta muito eficaz para o estabelecimento da cronologia em sedimentos recentes (até 150 anos). Essa fração de  $^{210}\text{Pb}$  proveniente da atmosfera, denomina-se  $^{210}\text{Pb}$  atmosférico ou não suportável radiologicamente para diferenciá-la da outra contida, originalmente, no sedimento, presumivelmente em equilíbrio com o  $^{226}\text{Ra}$  (Zwirtes, 2003).

Nos sedimentos da Baía da Babitonga, mais precisamente no Canal do Linguado, de onde foi coletado o perfil para datação (Ponto BB4a), os valores de atividade do  $^{210}\text{Pb}$  e

conseqüente datação não foi superior a 120 anos, com profundidade máxima de contagem possível de 35 cm. Como o perfil amostrado foi de 70 cm de profundidade, temos portanto, apenas 50% da cronologia do mesmo (Tabela III.5).

Um outro perfil foi amostrado na região da Lagoa do Sagaçu mas não foi feita a análise de  $^{210}\text{Pb}$ , assim, não se tem a datação deste. Mesmo sabendo que pertencem ao um mesmo ecossistema, não se pode fazer qualquer analogia pois ambos sofreram (e sofrem) impactos diferenciados no que diz respeito a aportes de materiais biogênico e antrópico.

Tabela III.5 – Valores de atividade do  $^{210}\text{Pb}$ , idade e cronologia do perfil amostrado no ponto BB4a (Denominado de Perfil 4 – P4)

Profundidade (cm)	Atividade $^{210}\text{Pb}$ (dpm g <sup>-1</sup> )	Idade (anos)	Cronologia (DC)
00-05	8,47	5,8	1998,2
05-10	9,41	15,0	1989,0
10-15	8,93	25,6	1978,4
15-20	4,75	41,9	1962,1
20-25	1,91	65,8	1938,2
25-30	1,34	77,5	1926,5
30-35	1,63	107,4	1896,6
35-40	1,21	***	***
40-45	0,86	***	***
45-50	0,98	***	***
50-55	0,46	***	***
55-60	0,37	***	***
60-65	0,62	***	***
65-70	0,63	***	***
70-75	1,11	***	***

No entanto, um fato bastante relevante da história da Baía da Babitonga pode ser contemplado neste período: a construção da estrada que liga a BR101 ao município de São Francisco do Sul e conseqüente fechamento do Canal do Linguado, o que alterou consideravelmente a dinâmica da Baía da Babitonga.

### **III.2.2 – ANÁLISE ELEMENTAR**

A capacidade de acumulação dos sedimentos tem se revelado um dos mais importantes meios de avaliação dos níveis da influência humana em ambientes marinhos ao longo da história. Assim, devido à diversidade nas composições químicas, mineralógicas e granulométricas dos sedimentos, diversas são as ferramentas utilizadas para interpretar essa influência. Pode-se destacar a composição elementar (C e N), que é uma ótima ferramenta na avaliação de fontes e alterações do material orgânico presente em sedimentos (Silva e Rezende, 2002).

Como vimos anteriormente, as quantidades de carbono e nitrogênio podem ser um bom indicativo dos tipos de fontes que podemos ter de compostos orgânicos nos sedimentos. Podemos perceber que os valores de COT e NT variaram bastante ao longo do perfil P4, com valores de COT variando entre 0,28 mmol g<sup>-1</sup> a 8,20 mmol g<sup>-1</sup> e valores de NT que variaram entre 0,07 mmol g<sup>-1</sup> a 0,49 mmol g<sup>-1</sup>, não considerando aqui as profundidades que não foi possível a detecção do NT (Figura III.9).



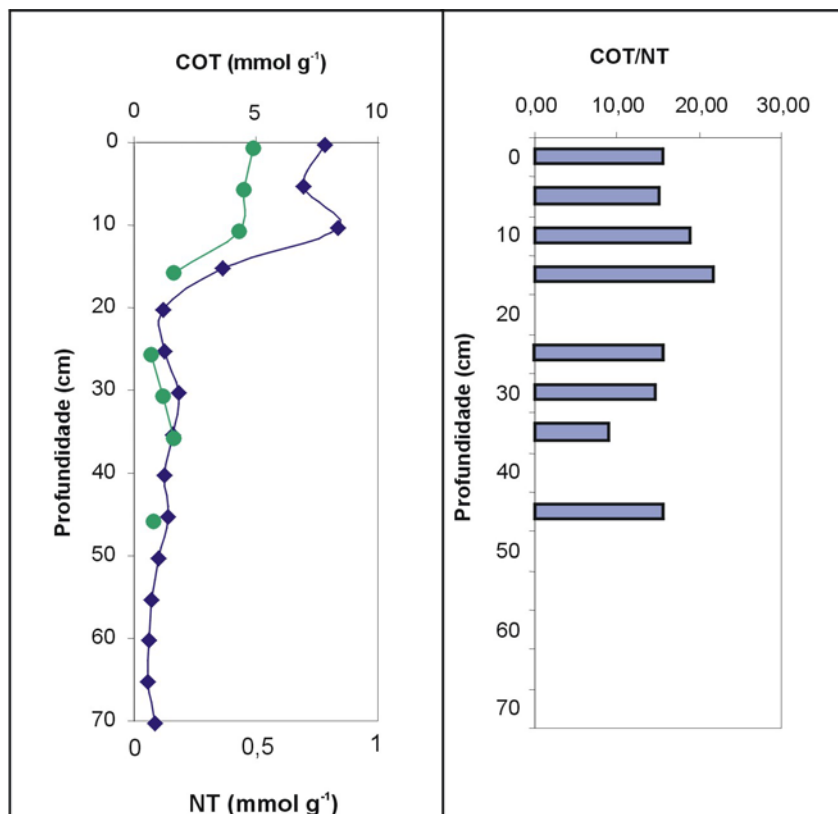


Figura III.9: Valores de COT (◆) e NT (●) ao longo do perfil P4 e as razões COT/NT para algumas profundidades.

Na superfície do perfil amostrado até os primeiros 20 cm de profundidade observa-se os maiores valores de COT e NT em todo o perfil. Depois deste intervalo nota-se uma redução, com valores de COT em torno de 1,00 mmol g<sup>-1</sup> e de NT indetectáveis. Este fato torna-se bastante relevante quando verificamos que a datação dos sedimentos a 20 cm de profundidade corresponde ao ano de 1938.

É sabido que o canal do linguado foi fechado por volta do ano de 1935, assim sendo, podemos perceber que houve realmente uma alteração significativa naquela região que provocou um aumento de sua produtividade. Poderia-se pensar que um aumento de produtividade primária dentro da cadeia produtiva é um fator positivo, mas vale lembrar

que processos de eutrofização ocorrem devido a um aumento de nutrientes no sistema e conseqüente aumento de produção primária (Silva e Toledo, 1997).

Este processo de eutrofização não ficou caracterizado naquela região, isto provavelmente se deve ao fato da grande influência das marés que a mesma sofre e até mesmo eólica, fazendo que haja uma renovação constante das águas da região do Canal do Linguado.

### III.2.3 – ANÁLISE DOS LIPÍDIOS

Em termos gerais, a distribuição dos lipídios ao longo do perfil analisado é idêntica àquelas encontradas nos sedimentos superficiais.

Os *hidrocarbonetos* mais uma vez apresentaram uma forte predominância de cadeias com números ímpares de átomos de carbonos sobre as com números pares e com valores totais de concentração que variaram entre 329  $\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$  a 50 cm de profundidade até 1140  $\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$  a 20 cm da superfície (Figura III.10). Também é bem evidente a predominância na série homóloga das cadeias maiores do que 20 átomos de carbono ao longo do perfil, o que poderia representar um significativo aporte de matéria orgânica proveniente de plantas superiores.

Um índice bastante utilizado na interpretação das origens da matéria orgânica sedimentar é o IPC, que juntamente com o RTA e com o perfil de distribuição da série homóloga dos hidrocarbonetos, apresentam valiosos indicativos das fontes desses compostos. Assim sendo, pode-se inferir que existe, ao longo do perfil, uma contribuição

muito grande de alcanos  $> C_{20}$ , com valores de  $IPC_{ALC}$  maiores do que 4, indicando ainda uma possível fonte alóctone destes, principalmente plantas superiores (Birgel *et al.*, 2004). O  $RTA_{ALC}$ , apesar da grande variação, também mostra uma forte contribuição de material alóctone, uma vez que os valores não foram inferiores a 25 ao longo de todo o perfil. No entanto, tais índices podem ser mascarados devido ao que foi previamente explicado para as amostras superficiais, isto é, a de uma maior taxa de degradação de compostos de cadeias curtas. Observou-se também que, a 20-25 cm de profundidade, justamente no período datado como sendo 1938, houve um aumento da possível contribuição alóctone para a baía, isto é, de alcanos  $> C_{20}$  (Figura III.10), o que também pode representar uma aumento no processo de decomposição do material orgânico na mesma.

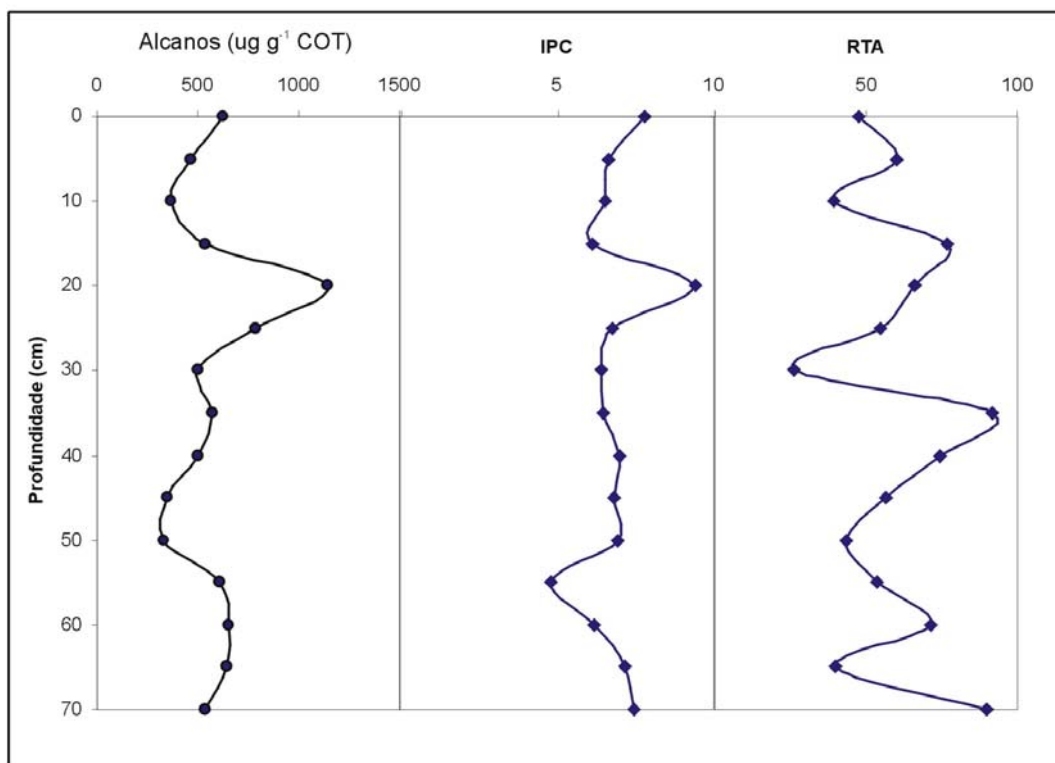


Figura III.10 – Variação da quantidade total,  $IPC_{ALC}$  e  $RTA_{ALC}$  para os hidrocarbonetos alifáticos analisados no perfil P4.

Vale lembrar porém, que era de se esperar nesse período uma alta produtividade primária, uma vez que houve a alteração da dinâmica da baía com o fechamento do canal do linguado, e conseqüentemente um possível aumento na quantidade relativa de alcanos com cadeias  $< C_{20}$ , típicos de algas. Ressalta-se novamente aqui então que, no processo de diagênese, os compostos de cadeia curta são os primeiros a serem removidos (Muri *et al.*, 2004) e que, além disso, como citado por Shi *et al.* (2001), o uso de biomarcadores como indicador de fontes de matéria orgânica ainda tem suas limitações devido a grande abundância desses compostos tanto em material autóctone quanto alóctone. Pode-se também ressaltar um provável aumento na quantidade de material orgânico terrestre acumulado nesse período em função do fechamento do canal, que interrompeu o fluxo da carga orgânica terrestre que era antes transportada para o mar.

É por essa razão que é de suma importância avaliar não somente um indicador, e sim, vários deles para que, quando associados, possam melhor definir as suas possíveis fontes.

Verificamos assim que, no estudo de fontes de matéria orgânica para os sedimentos, principalmente lipídios, muitos autores (Tolosa *et al.*, 1999; Mater *et al.*, 2003; Birgel *et al.*, 2004) utilizam não um, mas vários indicadores que associados, representam uma melhor aproximação das possíveis fontes dos compostos estudados, melhorando a avaliação feita no ambiente em estudo.

Na Baía da Babitonga, como citado anteriormente, os compostos avaliados nos sedimentos superficiais correspondem quase que igualmente àqueles determinados no perfil. Assim, temos os **ácidos graxos**, que, ao longo do perfil apresentaram uma tendência semelhante a dos hidrocarbonetos alifáticos, com predominância marcante dos ácidos com cadeias carbônicas de números pares de átomos de carbono sobre as ímpares. A

concentração total desses ácidos variaram entre  $173 \mu\text{g g}^{-1}$  COT a 10 cm de profundidade e  $1267 \mu\text{g g}^{-1}$  COT a 20 cm da superfície (Figura III.11).

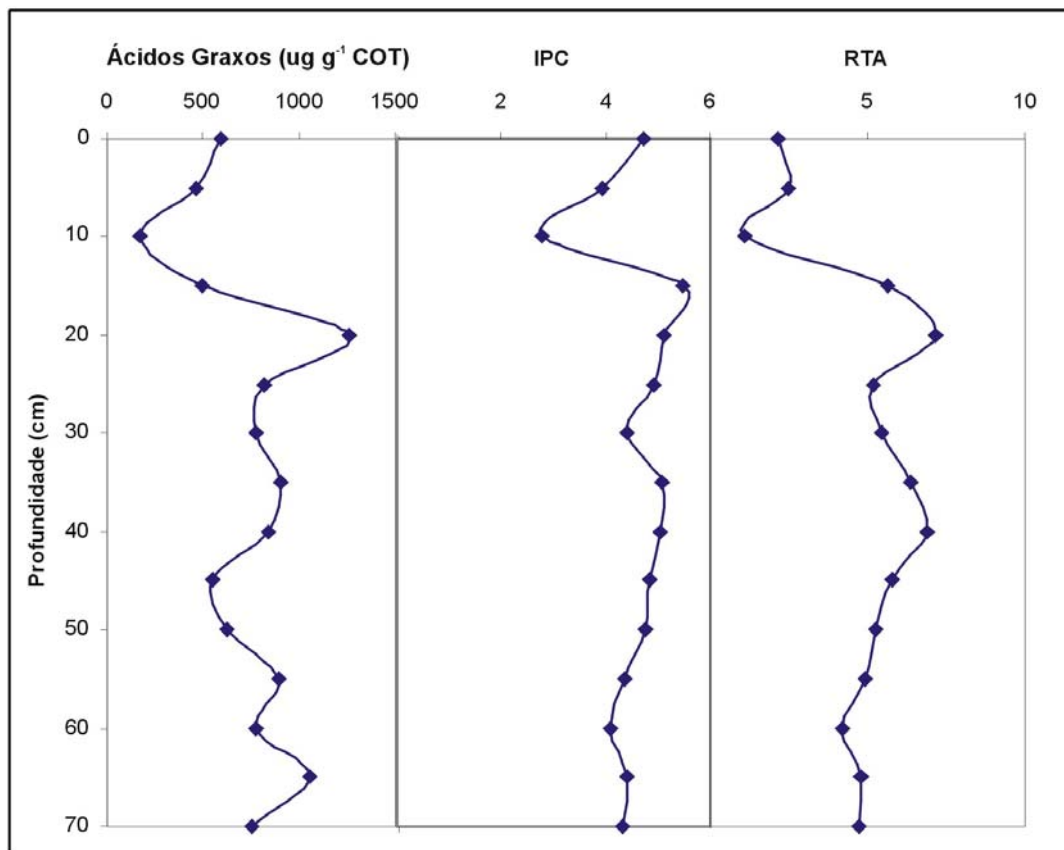


Figura III.11 – Valores de concentração total,  $\text{IPC}_{\text{AG}}$  e  $\text{RTA}_{\text{AG}}$  para os ácidos graxos no perfil P4.

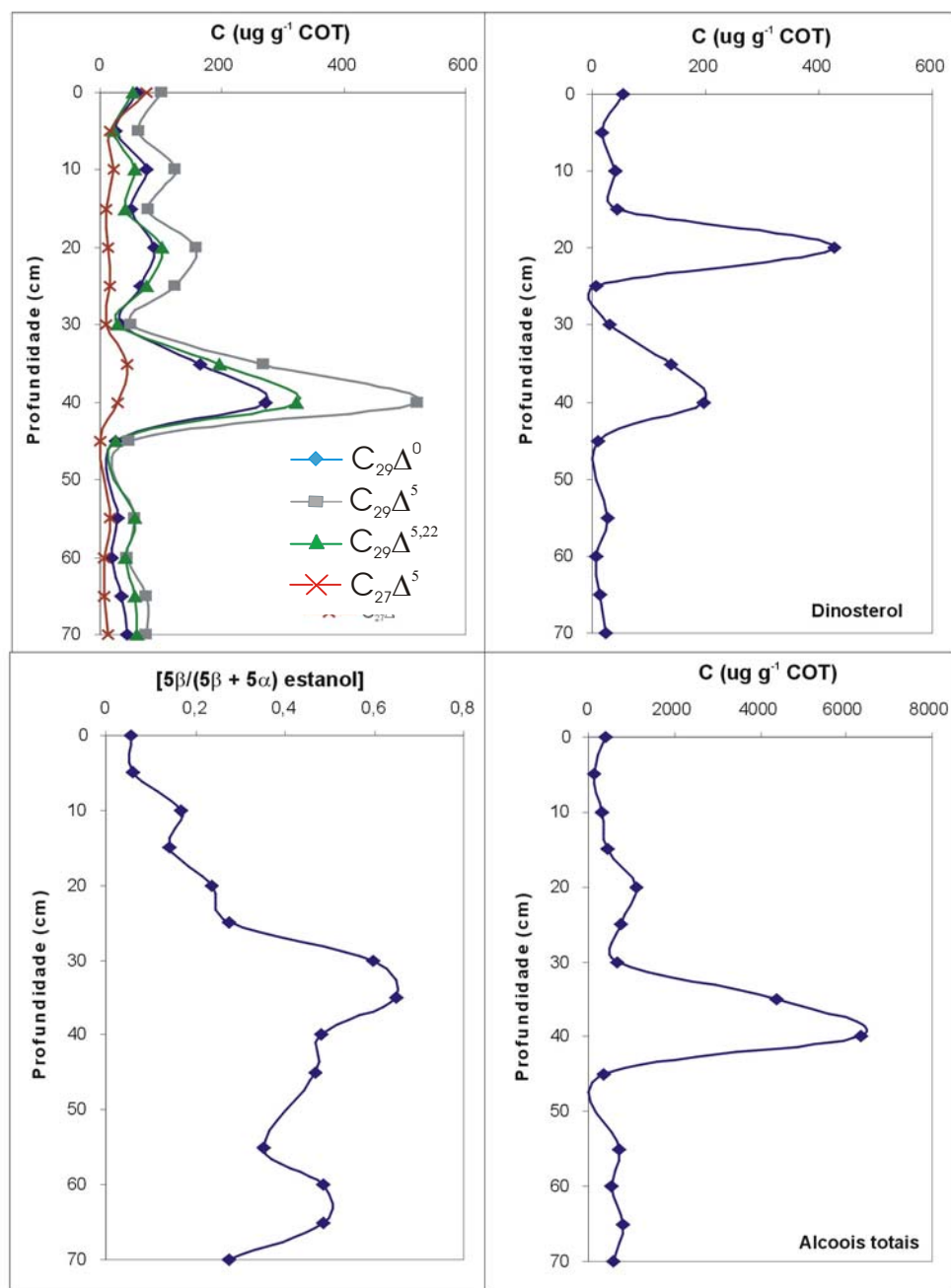
Os índices  $\text{RTA}_{\text{AG}}$  e  $\text{IPC}_{\text{AG}}$  porém, não apresentaram uma tendência significativa indicativa de aporte alóctone em todo o perfil, porém, valores menores tanto para  $\text{IPC}_{\text{AG}}$  como para  $\text{RTA}_{\text{AG}}$  foram observados a 10 cm de profundidade, indicando uma contribuição significativa de ácidos graxos com  $< \text{C}_{20}$ , típico de aporte autóctone. Por outro lado, percebe-se que os maiores valores para esses índices foram registrados a 20 cm de

profundidade, representando um aporte típico de plantas superiores, justamente na profundidade correspondente ao ano de 1938. Mais uma vez existe uma alteração significativa nesta data, o que leva a confirmar dados pré-citados que uma mudança na produtividade do meio é bastante perceptível neste período.

Da mesma forma que os ácidos e os hidrocarbonetos analisados, os álcoois e os esteróis no perfil amostral apresentaram forte correlação com àqueles das amostras de superfície. Os *esteróis*, segundo Azevedo (2003), estão entre os marcadores biológicos mais específicos que podem ser utilizados como traçadores de contribuição de diferentes algas, animais superiores, plantas vasculares e contaminação por esgoto urbano. No perfil amostrado na Baía da Babitonga, pôde-se verificar a presença dos mesmos esteróis encontrados nas amostras de superfície. Dentre eles, o que apresentou menor concentração em todo o perfil foi o colesterol, com valor máximo de  $75 \mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$ , no intervalo de 0-5 cm. O esterol que apresentou a maior concentração foi o 24-etil-5-colesteno- $3\beta$ -ol ( $522 \mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$ ) a 40 cm de profundidade. Neste mesmo intervalo de profundidade, todos os esteróis e os álcoois apresentaram um aumento significativo da concentração, porém, provavelmente isso se deve a algum erro no volume de padrão interno utilizado no momento do preparo da amostra. Desconsiderando esse fato, percebe-se que, os esteróis associados a fontes alóctones (plantas superiores), o 24-etil-5,22-colestadieno- $3\beta$ -ol, o 24-etil-5-colesteno- $3\beta$ -ol e o 24-etil-5-colestano- $3\beta$ -ol, apresentaram as maiores concentrações de todos os esteróis avaliados, com ligeiro aumento também a 20 cm de profundidade, corroborando mais uma vez com os dados até então analisados, ou seja, de um possível aumento no aporte alóctone naquele período (Figura III.12)

Por outro lado, vemos que o dinosterol, um biomarcador fitoplanctônico, também apresentou aumento neste mesmo período. Isso leva a pensar em um aumento do aporte de material orgânico, como consequência de lixiviação continental ou aumento da produção primária, seguido de um aumento da degradação dos lipídios mais biodisponíveis, os de cadeias carbônicas pequenas (Tolosa *et al.*, 2003; Muri *et al.*, 2004) (Figura III.12).

Pode-se perceber também uma variação da razão  $[5\beta/(5\beta + 5\alpha) \text{ estanol}]$ , um indicador de poluição por esgoto doméstico, ao longo do perfil. Porém, percebe-se uma diminuição dessa razão a partir do intervalo de 25-30 cm até a superfície (Figura III.12). Isso vem enfatizar a alteração hidrodinâmica da baía com o fechamento do Canal do Linguado, uma vez que um dos principais pontos de aporte de esgoto urbano para a baía é rio Cachoeira, que passa pela cidade de Joinville e deságua na lagoa do Sagaçu, ao norte do canal.



FiguraIII.12 – Variação vertical das concentrações de esteróis ( $C_{29}\Delta^0$ =24-etil-5-colestano-3 $\beta$ -ol;  $C_{29}\Delta^5$ =24-etil-5-colesteno-3 $\beta$ -ol;  $C_{29}\Delta^{5,22}$ =24-etil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol;  $C_{27}\Delta^5$ =colesterol), dos álcoois alifáticos e da razão  $[5\beta/(5\beta + 5\alpha)$  estanol] no perfil P4.



A variação vertical da concentração total dos *álcoois lineares* foi bastante acentuada, com valores entre 137  $\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$  a 6327 $\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$ . Os maiores valores foram observados no intervalo entre 35-40 cm. Como foi discutido anteriormente, esses valores podem ter como principal fonte um erro na dosagem do padrão interno. Vale notar, no entanto, que houve um aumento na concentração dos álcoois a 20 cm de profundidade, o que mais uma vez reforça a hipótese de alteração da cadeia trófica, com aumento na produtividade e conseqüente aumento na degradação, ou de um aporte acentuado de material alóctone naquele período, principalmente plantas superiores, uma vez que, em todo perfil predominou os álcoois de cadeias longas com distinta predominância de cadeias carbônicas com números pares de átomos de carbono sobre as com números ímpares.

### III.2.3.1 – ANÁLISE ISOTÓPICA DE LIPÍDIOS

Outro dado interessante são os valores das razões isotópicas para os álcoois de cadeias longas. Segundo Azevedo (2003) a presença destes compostos nos sedimentos já é, por si só, um indicativo do aporte terrestre, principalmente plantas superiores. Associa-se a este indicativo, a razão isotópica, que tem demonstrado nos últimos anos ser uma poderosa ferramenta na elucidação de fontes de materiais orgânicos aos sedimentos, uma vez que a razão entre os isótopos de carbono  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) varia como resultado do fracionamento isotópico durante processos físicos, químicos e biológicos (Tolosa *et al.*, 1999).

Segundo esse mesmo autor, álcoois lineares com 24 e 26 átomos de carbono ( $\text{C}_{24}$ ,  $\text{C}_{26}$ ), típicos de ceras de plantas vasculares, são normalmente depreciados nos valores de

$\delta^{13}\text{C}$  (-30‰ a -32‰). O contrário acontece para álcoois de cadeias pequenas ( $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ), que são típicos de fontes marinhas.

Assim sendo, optou-se pela análise dessa classe de biomarcadores no perfil amostral, mais especificamente dos álcoois  $\text{C}_{24}$  e  $\text{C}_{26}$  e do estigmasterol, por apresentarem suficiente resolução nas análises. Como pode-se observar na Figura III.13 a variação da razão isotópica dos álcoois  $\text{C}_{24}$  e  $\text{C}_{26}$ , com valores entre - 29‰ a - 33‰ em todo o perfil, com pequenas oscilações que, mesmo existindo, demonstram pouca ou nenhuma influência de fontes autóctones deste biomarcador.

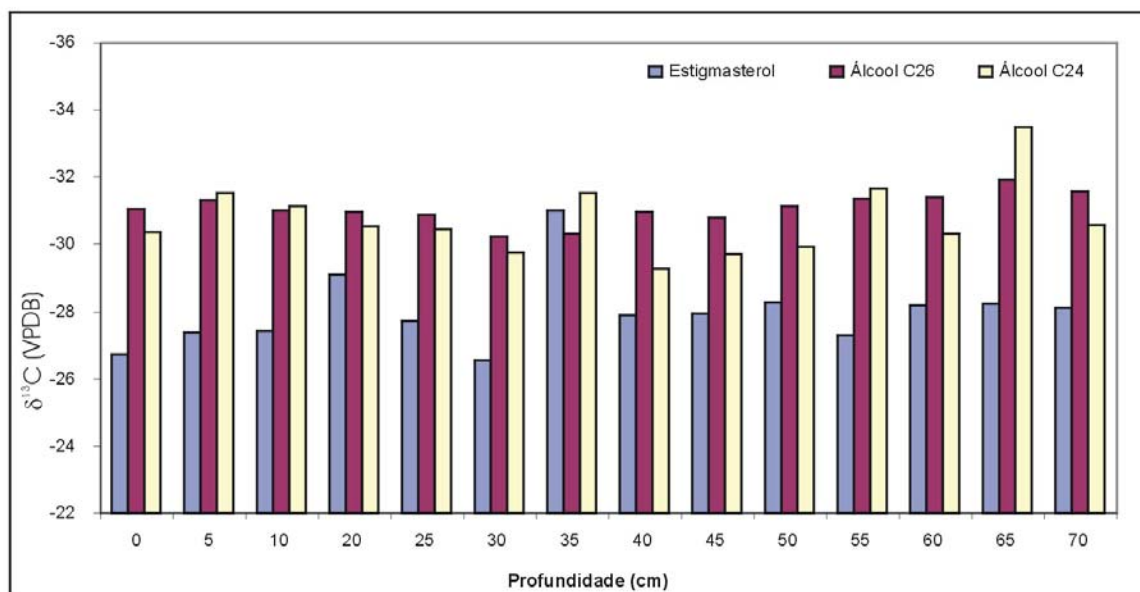


Figura III.13 – Variação vertical da razão isotópica dos álcoois lineares  $\text{C}_{24}$  e  $\text{C}_{26}$  e do 24-etilcolesta-5,22-dien-3 $\beta$ -ol (estigmasterol).

Da mesma forma que os álcoois, o 24-etil-5,22-colestadieno-3 $\beta$ -ol (estigmasterol), um esterol conhecido pela abundância em plantas terrestres, mas que pode ser encontrado em microalgas, apresentou valores entre -26‰ a -31‰, típicos de misturas de material

terrestre e aquáticos, ressaltando assim a hipótese de uma mistura de aportes, ao menos, naquela região da Baía da Babitonga.

## CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES

Basicamente, para as amostras superficiais, duas foram as vias de caracterização, que são essencialmente complementares, a análise de indicadores de nutrientes e dos indicadores da produção e fonte da matéria orgânica presente.

Com exceção dos pontos na região da Lagoa do Sagaçu (BB5a e BB5b), os valores da análise de fósforo, um nutriente essencial para fitoplânctons, foi considerado tolerante para esse tipo de ambiente, não sendo caracterizado portanto, como um ambiente eutrofizado.

Em todos os pontos estudados houve um predomínio dos ácidos graxos lineares em relação aos demais grupos de compostos orgânicos (esteróis, álcoois e hidrocarbonetos lineares). As maiores concentrações encontradas nos extratos dos sedimentos foram as dos ácidos lineares (principalmente com cadeias  $< C_{20}$ ), provenientes de microalgas, e as dos ácidos do tipo iso e ante-iso ( $C_{15}$  e  $C_{17}$ ) que são compostos característicos de bactérias. Os pontos BB6a e BB6b foram os únicos onde os ácidos de cadeias longas ( $> C_{20}$ ) predominaram. Esses dados por si só poderiam ser conclusivos de aporte estritamente autóctone, no entanto, quando associados a outros valores, percebe-se que a Baía da Babitonga tem experimentado uma mistura de aportes alóctone e autóctones

O IPC calculado indicou que em dois locais (BB5a e BB5b - mais próximos à cidade de Joinville) existe um aporte de hidrocarbonetos cuja distribuição não é característica de plantas terrestres, sendo possivelmente derivados de petróleo. Esse fato fica mais evidente porque temos naqueles pontos a presença de uma forte *UCM*. Esses foram os únicos locais onde as concentrações dos hidrocarbonetos aumentaram cerca de três vezes em relação aos demais pontos estudados. No entanto, não se pode definir uma origem certa do material uma vez que podemos perceber misturas de compostos orgânicos, evidenciados pela distribuição dos alcanos e esteróis e pela razão isotópica dos ácidos graxos.

A razão isotópica determinada para os ácidos lineares corrobora a informação de que ácidos graxos com cadeias hidrocarbônicas acima de vinte átomos de carbono podem ser usados como indicadores de matéria orgânica de origem terrestre.

Em relação ao perfil amostrado, conclui-se que de maneira geral apresentou distribuição qualitativa da matéria orgânica semelhante ao registrado nas amostras superficiais, com pequena alteração no intervalo entre 20-25 cm de profundidade, onde foi observado um pequeno aumento da concentração de quase todos os lipídios analisados, indicando assim um possível aumento na produtividade naquele local.

A história do local vem de encontro com o observado na Baía da Babitonga. Sabe-se que em 1935 foi construído o acesso terrestre ao Porto de São Francisco, fechando assim o Canal do Linguado, com conseqüente alteração da hidrodinâmica daquela região e por conseguinte a alteração na produção, aporte e acúmulo da matéria orgânica. Essa data

concilia quase que exatamente com a obtida nos dados da análise de  $^{210}\text{Pb}$ . Este por sua vez, mostrou-se uma boa ferramenta para o entendimento da história do acúmulo da matéria orgânica recente (até 100 anos).

De maneira geral então, relativo às quantidades, os tipos e ao perfil da matéria orgânica encontrada nos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, verificamos uma típica distribuição de compostos orgânicos esperado para um sistema estuarino que apresenta uma grande produtividade primária e com aporte alóctone bastante acentuado nos pontos amostrais, sendo que esta tendência tem perdurado por pelo menos 100 anos, uma vez que, baseado na distribuição dos biomarcadores estudados ao longo do perfil amostral, observamos nenhuma, ou quase nenhuma alteração na distribuição vertical da matéria orgânica.

## BIBLIOGRAFIA

- AZEVEDO, D.A. (2003). A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. J. Braz. Chem. Soc., **14**: 97-106.
- BIRGEL, D.; STEIN, R.; HEFTER, J. (2004). Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes. Mar. Chem., **88**:127-160
- CARDOSO, J.N.; GABARDO, I.T. (1981). Geoquímica orgânica aplicada, Quím. Nova, **4**: 72 – 87
- CARREIRA, R.; WAGENER, A.L.R.; READMAN, J.W.; FILEMAN, T. (2001). Distribuição de coprostanol ( $5\beta$ (H)-colestano- $3\beta$ -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: Indicador da poluição recente por esgotos domésticos. Quím. Nova, **24**: 37-42
- CHOUDHURI, A. (1997). Geoquímica para graduação. Editora da Unicamp. São Paulo.
- CLARK, I.; FRITZ, P. (1997). Environmental isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers. New York.

- CRAIG, H. (1953). The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosm. Acta.*, **3**:53-92.
- CRANWELL, P.A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. (1987). Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II. *Org. Geochem.*, **11**: 513 – 527
- DOSKEY, P.V. (2000). The air–water exchange of C<sub>15</sub>–C<sub>31</sub> n-alkanes in a precipitation-dominated seepage lake. *Atm. Environ.*, **34**:3981-3993
- DUAN, Y.; SONG, J.M.; CUI, M.Z.; LUO, B.J. (1998). Organic geochemical studies of sinking particulate material in China Sea area I: organic matter fluxes and distributional features of hydrocarbon compounds and fatty acids. *Sci. in China*, **41**: 208-214.
- FERNANDES, M.B.; ELIAS, V.O.; CARDOSO, J.N.; CARVALHO, M.S. (1999). Sources and fate of *n*-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. *Org. Geochem.*, **30**: 1075 – 1087
- GONG, C.; HOLLANDER, D.J. (1997). Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Org. Geochem.*, **26**: 545-563.
- GREINER, A. C.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P. (1975). Aromatic hydrocarbons from geological sources – I. *Tetrah. Letters*, **32**: 257 – 260



- GRIMALT, J.O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J.M.; ALBAIGES, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sc. Technologic.*, **24**: 357 – 363
- GUERRA, A. T.; GUERRA, A. J. T.( 1997). Novo dicionário geológico-geomorfológico. Ed. BCD UNIÃO DE EDITORAS S.A.
- GUPTA, L.P. (2000). Nature of sedimentary organic matter in the lower reaches of the Godavari River basin, India. *J. of Asian Earth Sc.*, **19**: 727 – 736
- GUTHRIE, J.M. (1996). Molecular and carbon isotopic analysis of individual biological markers: evidence for sources of organic matter and paleoenvironmental conditions in the Upper Ordovician Maquoketa Group, Illinois Basin, U.S.A. *Org. Geochem.*, **25**:439-460
- HANSEL, F.A.(2000). Análise de Biomarcadores em sedimentos de manguezais, Tese de Mestrado em Química, Departamento de Química – UFSC.
- HENRICHS, S. M. (1992). Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Mar. Chem.*, **39** :119 – 149
- HOEFS, J. (1997). *Estable isotope geochemistry*. Springer. New York.

IBAMA. (1998). Proteção e Controle de Ecossistemas Costeiros - MANGUEZAL DA BAÍA DA BABITONGA. Coleção Meio Ambiente, Série Estudos Pesca 25, Editado pelo IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis.

INTERNET: <http://www.bdt.fat.org.br/workshop/costa/sul/parte3> visitada em agosto de 2002.

JAFFÉ, R.; MEAD, R.; HERNANDEZ, M.E.; PERALBA, M.C.; DiGUIDA, O.A. (2001). Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, a biomarker-based study. *Org. Geochem.*, **32**: 507-526

KAWAMURA, K.; ISHIWATARI, R.; OGURA, K. (1987). Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in lake Haruna. *Org. Geochem.*, **11**: 251-264

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. (1993). An introduction to Organic Geochemistry. Longman Scientific & Technical. 1<sup>a</sup> Ed. EUA.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. (2005). Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Publishing. 2<sup>a</sup> Ed., EUA.

KOIDE, M.; BRULAND, K.W.; GOLDBERG, E.D. (1973). Th - 228/Th - 232 and Pb - 210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochim. Cosm. Acta.*, **37**: 1171 – 1187

- LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. (1977). The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recente sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **42**: 289 – 303
- LAUREILLARD, J.; SALIOT, A.(1993). Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. *Mar. Chem.*, **43** :247-261
- LOCKHEART, M.J.; BERGEN, P.F.V.; EVERSHED, R.P. (1997). Variation in the stable carbon isotope composition of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant derived sedimentary organic matter. *Org. Geochem.*, **26**: 137-153.
- LÜ, X.; ZHAI, S. (2006). Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary, China. *Cont. Shelf Res.*, **26**:1-14
- MADUREIRA, L.A.S. (1994). Lipids in recent sediments of the eastern north Atlantic, Tese de Doutorado, Universidade de Bristol.
- MADUREIRA, L.A.S. (2002). Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do Oceano Atlântico Norte. *Quim. Nova*, **25**: 814-824

- MADUREIRA, L.A.S.; PICCININI, A. (1999). Lipids as indicators of pelecliclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. *Rev. Bras. de Oceanografia*, **47**: 115 – 125
- MADUREIRA, L.A.S.; CONTE, M.H.; EGLINTON, G.(1995). Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. *Paleocean.*, **10** :627–642
- MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, A.H.; MADUREIRA, L.A.S. (2004). Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**: 725-734
- MATTER, L. (2001). Análise de biomarcadores lípidicos presentes em amostras de sedimento e material particulado do Manguesal de ratones, SC. Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Química – UFSC.
- MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCIA-ALONSO, J.; MEDINA, G.; BÍCEGO, M.C. (2004). Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environ. International*, **29**: 1019-1028
- MUDGE, S.M.; NORRIS, C.E. (1997). Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Mar. Chem.*, **57**: 61-84

- MURI, G.; WAKEHAM, S.G.; PEASE, T.K.; FAGANELI, J. (2004). Evaluation of lipid Biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Org. Geochem.*, **35**: 1083-1093.
- NEUNLIST, S.; RODIER, C.; LLOPIZ, P. (2002). Isotopic biogeochemistry of the lipids in recent sediments of Lake Bled (Slovenia) and Baldeggersee (Switzerland). *Org. Geochem.*, **33**: 1183-1195
- NGUYEN TU, T.T.; DERENNE, S.; LARGEAU, C.; BARDOUX, G.; MARIOTTI, A. (2004). Diagenesis effects on specific carbon isotope composition of plant n-alkanes. *Org. Geochem.*, **35**: 317-329
- OLDENBURG, T.B.P.; RULLKÖTTER, J.; BÖTCHER, M.E.; NISSENBAUM, A. (2000). Molecular and isotopic characterization of organic matter in recent and sub-recent sediments from the Dead Sea. *Org. Geochem.*, **31**: 251-265.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. (1979). The hopanoids. *Pure and Appl. Chem.*, **51**: 709 – 729
- PANCOST, R.D.; DAMSTÉ, J.S.S. (2003). Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings. *Chem. Geology*, **195**: 29-58

- PARANHOS, R. (1996). Alguns métodos para análise da água. Ed. da UFRJ. Rio de Janeiro.
- PORTO FILHO, E. (1993). Sedimentometria e algumas considerações sobre a biogeoquímica dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina.
- RIBEIRO, M. S.( 1987). Ocupação dos mangues no processo de expansão dos mangues de palhoça. Tese de Doutorado – UFSC.
- RIELEY, G.; COLLIER, R.J.; JONES, D.M.; EGLINTON, G. (1991). The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I. Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org. Geochem.*, **17**: 901-912
- RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; HILLAIRES-MARCEL, C.; GHALEB, B.; SOTO-JIMÉNEZ, M. (2002). Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environ. Pollut.*, **118**: 365 – 377
- RODRIGUES NETO, R. (1998). Determinação de Feopigmentos, Proteínas e Lipídios em Sedimento da lagoa de Peri, Ilha de Santa Catarina - SC. Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Química - UFSC.

- RUSSEL, M.; GRIMALT, J.O.; HARTGERS, W.A.; TABERNER, C.; ROUCHY, J.M. (1997). Bacterial and algal markers in sedimentary organic matter deposited under natural sulphurization conditions (Lorca Basin, Murcia, Spain). *Org. Geochem.*, **26**: 605-625
- RUTTENBERG, K.C.; GOÑI, M.A. (1997). Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$  in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar. Geol.*, **139**: 123-145
- SANT'ANNA, E.M.; WHATELY, M.H.(1981). Distribuição dos manguezais no Brasil, *Rev. Bras. de Geografia*, **43**. Rio de Janeiro.
- SEIBERT, E.L. (2002). Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhões e ostras, da região costeira da ilha de santa catarina, sc, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado. Tese de doutorado – UFSC.
- SILVA, M.A.L.; REZENDE, C.E. (2002). Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *The Sc. Total Environ.*, **292**: 121-128
- SILVA, L.F. (2002). Identificação de sub-ambientes na baía sul (SC) com base na análise de variáveis oceanográfico-sedimentares. Dissertação de Mestrado – UFSC.

- SILVA, I.S.; TOLEDO, M.C.M. (1997). Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê – Região de Pirapora do Bom Jesus, SP. *Geochim. Brasilien.*, **11**: 243-259
- SILLIMAN, J.E.; MEYERS, P.A.; BOURBONNIERE, R.A. (1996). Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Org. Geochem.*, **24**:463-472
- SOUZA, L. A.. (1991). O processo de ocupação das áreas de mangues em Joinville: agentes, estratégias e conflitos. Dissertação de Mestrado em Geografia, Departamento de Geociências - UFSC.
- SUGUIO, K. (1973). Introdução à Sedimentologia. Edgard Buckler (Ed.), EDUSP, São Paulo, 317p.
- SHI, W.; SUN, M.; MOLINA, M.; HODSON, R.E. (2001). Variability in the distribution of lipid biomarkers and their molecular isotopic composition in Altamaha estuarine sediments: implications for the relative contribution of organic matter from various sources. *Org. Geochem.*, **32**: 453-467
- TOLENTINO, R.E. (1999). Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos por cromatografia gasosa. Trabalho de conclusão de curso – UFSC.



- TOLOSA, I.; LOPEZ, J.F.; BENTALEB, I.; FONTUGNE, M.; GRIMALT, J.O. (1999). Carbon isotope ratio monitoring-gas chromatography mass spectromic measurements in the marine environment: biomarker sources and paleoclimate applications. *The Sc. Tot. Environ.*, **237**:473-481
- UREY, H.C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, **1947**:562-581.
- VENKATESAN, M.I.; KAPLAN, I.R. (1987). The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Strait. *Mar. Chem.*, **21**: 347 – 375
- VOLKMAN, J.K. (1986). A review of sterols markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, **9**: 83-99
- VOLKMAN, J.K. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org. Geochem.*, **29**: 1163-1179
- VOLKMAN, J.K. (2005). Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Org. Geochem.*, **36**: 139-159
- VOLKMAN, J.K.; JOHNS, R.B.; GILLAN, F.T.; PERRY, G.J. (1980). Microbial lipids of an intertidal sediment - I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **44**: 1133 – 1143

WAKEHAM, S.G.; LEE, C.; HEDGES, J.L.; HERMES, J.I.; PETERSON, M.L. (1997).

Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochim.*

*Cosmochim. Acta.*, **61**: 5363-5369

WICKMAN, F.E. (1952). Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in

plants. *Geo. Cosmochim. Acta.*, **2**:243-254.

ZWIRTES, I.R. (2003). Uso da geocronologia e da distribuição de lipídios e fósforo na

reconstituição histórica dos sedimentos da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC.

Dissertação de Mestrado em Química, Departamento de Química –UFSC.

# ANEXO I

